

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos



**“SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS MINORITÁRIOS DO
ÓLEO DE FARELO DE ARROZ EM SOLVENTES
ORGÂNICOS: DETERMINAÇÃO DE DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM”**

Maitê Sarria Cuevas

Engenheira de Alimentos (FZEA/USP, 2008)

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador (DEA/FEA – UNICAMP)

Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Co-orientadora: (ZEA/FZEA/USP)

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

CAMPINAS

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C894s Cuevas, Maitê Sarria
Solubilidade de compostos minoritários do óleo de farelo de arroz
em solventes orgânicos: determinação de dados e modelagem / Maitê
Sarria Cuevas. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Gama-oryzanol. 2. Policosanol. 3. Solubilidade. I.
Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Rodrigues, Christianne
Elisabete da Costa. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Solubility of minority rice bran compounds in organic solvents: data
determination and modeling

Palavras-chave em inglês (Keywords): Gamma-oryzanol, Policosanol, solubility

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Martin Aznar

Mariana Conceição da Costa

Data da defesa: 23/03/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA/DEA/UNICAMP (Orientador)

Prof. Dr. Martin Aznar
FEQ/UNICAMP (Membro)

Dra. Mariana Conceição da Costa
FEA/DEA/UNICAMP(Membro)

Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves
FZEA/ZEA/UNICAMP(Membro)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
FEA/DEA/UNICAMP(Membro)

Dedico este trabalho aos meus pais, Victor e Martha, pela paciência, confiança e incentivos durante a jornada.

À minha irmã Ingrid, eterna criança, que me ensina as coisas simples da vida.

Ao João Eduardo, por ser a extensão dos meus pensamentos, tristezas, alegrias e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela orientação e confiança depositada para que este trabalho se realizasse.

À Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, pela co-orientação, incentivo, confiança e dedicação. E, sobretudo por ter me apresentado o mundo científico.

À Faculdade e ao Departamento de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade, contribuindo com o meu crescimento científico e profissional.

Aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade, sugestões e correções apresentadas.

À Dra. Mariana Conceição da Costa pela preciosa ajuda e paciência.

Aos amigos do laboratório ExTrAE e do DEA, em especial Gláucia Santos Vieira, pela amizade, compreensão e bons momentos compartilhados.

Às meninas da “Casa das Sete Mulheres” pela companhia, risadas e amizade.

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudo e fomento à pesquisa.

À indústria Tsuno Rice Fine Chemicals Co. (Japão), pela doação do gama-orizanol.

Resumo

A extração de óleos vegetais pode ser realizada pelo contato entre a matriz sólida e solvente orgânico, sendo utilizado normalmente o hexano. Solventes alternativos têm sido propostos para substituir o hidrocarboneto dentre os quais se incluem alcoóis de cadeia curta, tais como o etanol e isopropanol. Entretanto, para que a substituição do solvente fóssil seja efetiva, deve-se averiguar o impacto do novo solvente na qualidade do óleo extraído e nas etapas posteriores de refino.

O farelo de arroz é uma matéria-prima para extração de óleo, rica em proteínas, minerais, vitaminas e lipídeos. O teor de material graxo pode alcançar de 18 a 24%, sendo que destes, 3 a 6% correspondem às ceras e cerca de 4% corresponde à matéria insaponificável. Dentre os componentes da cera de farelo de arroz encontra-se o octacosanol, parte integrante de uma mistura de alcoóis alifáticos primários de cadeia longa (policosanol), ao qual tem sido sugerido importante valor nutricional tal como atividade hipocolesterolêmica. Ademais, a matéria insaponificável do óleo de farelo de arroz contém um complexo único de substâncias antioxidantes chamado gama-orizanol ao qual tem sido sugerida atividade hipocolesterolêmica e capacidade de diminuição da aterosclerose precoce. O conhecimento da extensão da solubilidade destes compostos em determinados solventes e condições pré-estipuladas de temperatura podem viabilizar a utilização de solventes alternativos na extração de óleos vegetais.

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo analisar o impacto de solventes orgânicos nas etapas de extração e deceragem do óleo de farelo de arroz. Esta avaliação foi realizada por meio da determinação da solubilidade do policosanol e gama-orizanol em diversos solventes com potencial de substituição do hexano. Os dados de solubilidade obtidos foram correlacionados por modelos de coeficiente de atividade e equações empíricas.

Palavras-chave: gama-orizanol, policosanol, solubilidade.

Abstract

Vegetable oils can be extracted by contact between the solid matrix and organic solvent, hexane have been the most commonly solvent used in this kind of process.

Alternative solvents have been proposed to replace the hydrocarbon including short chain alcohols such as ethanol and isopropanol. However, for effective solvent replacement, it is necessary to investigate the impact of the new solvent in the quality of extracted oil and in the follow stages of refining.

Rice bran is a raw material for oil extraction, rich in protein, minerals, vitamins and lipids. The content of fatty material can range from 18 to 24%, and from these, 3 to 6% is wax and about 4% corresponds to the unsaponifiable matter. Octacosanol, part of a mixture of primary aliphatic alcohols with long chain (policosanol), is one of the components of rice bran oil presenting an important nutritional value due to its hypocholesterolemic activity. In addition, the unsaponifiable matter of rice bran oil contains a unique group of antioxidants called gamma-oryzanol, this compound is an important substance due to its nutritional value showing hypocholesterolemic activity and early atherosclerosis.

The knowledge of solubility properties of these compounds in different solvents and temperatures makes possible the use of alternative solvents in the extraction of vegetable oils.

This research aimed to analyze the impact of organic solvents in extraction and dewaxing stages of rice bran oil. This assessment was performed by determining the solubility of policosanol and gamma-oryzanol in different solvents with potential to replace hexane. Data solubility were correlated with activity coefficient models and empirical equations.

Keywords: gamma-oryzanol, policosanol, solubility.

Sumário

ÍNDICE DE TABELAS	XVII
ÍNDICE DE FIGURAS	XXI
INTRODUÇÃO	1
1 ESTADO DA ARTE	3
1.1 Óleo de Farelo de Arroz	3
1.2 Aspectos Nutricionais	4
1.2.1 A Matéria Insaponificável e o gama-orizanol	4
1.2.2 Cera de Farelo de Arroz e o Policosanol	6
1.3 Extração de Óleos Vegetais Utilizando Etanol	9
1.4 Equilíbrio e Solubilidade	12
1.5 Modelagem da Propriedade de Equilíbrio - Solubilidade	14
2 OBJETIVOS.....	17
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Equipamentos.....	20
3.3 Determinação da Concentração de Água dos Solventes.....	20
3.4 Metodologia experimental para obtenção de dados de solubilidade do gama-orizanol	
21	
3.4.1 Caracterização do gama-orizanol.....	21
3.4.2 Pré-tratamento do gama-orizanol.....	21
3.4.3 Estimativa da Temperatura e Entalpia de Fusão do gama-orizanol pelo Método de	
Contribuição de Grupos.....	21
3.4.4 Planejamento Experimental.....	22
3.4.5 Determinação Experimental da Solubilidade	22
3.4.6 Determinação da Solubilidade por Espectrofotometria	24
3.4.7 Determinação da Solubilidade por Gravimetria.....	25
3.5 Metodologia experimental para obtenção de dados de solubilidade do policosanol ..	25
3.5.1 Caracterização do policosanol	25
3.5.2 Pré-tratamento do policosanol.....	25
3.5.3 Metodologia experimental para obtenção de temperatura e entalpia de fusão do	
policosanol.....	25
3.5.4 Determinação Experimental da Solubilidade	25
3.5.5 Determinação da Solubilidade por Gravimetria.....	26
3.6 Modelagem da Solubilidade	26

3.6.1	Modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado.....	26
3.6.2	Van Laar	27
3.6.3	Margules	27
3.6.4	NRTL	28
3.6.5	UNIQUAC	28
3.6.6	Metodologia de otimização e obtenção dos parâmetros ajustáveis dos modelos termodinâmicos	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	<i>Determinação do teor de água nos solventes.....</i>	<i>31</i>
4.2	<i>Delimitação dos Tempos de Agitação e Repouso para Obtenção do Equilíbrio</i>	<i>31</i>
4.3	<i>Estimativa dos Parâmetros de Volume (r_i') e Área Superficial (q_i') dos componentes dos sistemas</i>	<i>37</i>
4.4	<i>Solubilidade do Gama-orizanol em solventes orgânicos</i>	<i>38</i>
4.4.1	Cálculo da massa molar média do gama-orizanol	38
4.4.2	Obtenção do comprimento de onda característico.....	38
4.4.3	Determinação da Curva de Calibração	39
4.4.4	Comparação dos Métodos Gravimétrico e Espectrofotométrico na Medida de Solubilidade do gama-orizanol	40
4.4.5	Estimativa da Temperatura e Entalpia de Fusão pelo Método de Contribuição de Grupos 42	
4.4.6	Dados de equilíbrio contendo gama-orizanol e solventes orgânicos.....	50
4.4.7	Avaliação estatística da Solubilidade do gama-orizanol em Diferentes Solventes Orgânicos	56
4.4.8	Modelagem de dados experimentais contendo gama-orizanol utilizando modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado	60
4.4.9	Modelagem de dados experimentais contendo gama-orizanol utilizando modelos termodinâmicos	63
4.4.10	Modelagem termodinâmica de Sistemas Ternários Contendo Gama-orizanol	70
4.5	<i>Solubilidade de policosanol em solventes orgânicos.....</i>	<i>73</i>
4.5.1	Identificação dos componentes do policosanol.....	73
4.5.2	Adequação da metodologia gravimétrica na medida de solubilidade do policosanol. 74	
4.5.3	Determinação experimental da Temperatura e Entalpia de Fusão do policosanol	75
4.5.4	Dados de equilíbrio contendo Policosanol e solventes orgânicos	77
4.5.5	Modelagem de dados experimentais contendo policosanol utilizando modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado	80
4.5.6	Modelagem de dados experimentais contendo policosanol utilizando modelos termodinâmicos	81
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXO A	99

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Composição Típica do Óleo de Farelo de Arroz Bruto Extraído com Hexano.	4
Tabela 1.2 - Componentes do gama-Orizanol.	6
Tabela 1.3 - Alcoóis Graxos Majoritários presentes na Cera de Farelo de Arroz	7
Tabela 1.4 - Características comparativas da cera de arroz e de carnaúba.	8
Tabela 1.5 - Propriedades do 1-octacosanol	9
Tabela 1.6 - Tempos de agitação e repouso utilizados em estudos de solubilidade	13
Tabela 3.1 - Reagentes usados no trabalho, seus fornecedores, massas molares e suas respectivas purezas.	19
Tabela 3.2 -Valores de tempo de agitação e repouso utilizados no planejamento experimental	22
Tabela 4.1 - Teor de água presente nos solventes.....	31
Tabela 4.2 - Matriz do DCCR com valores codificados e respostas experimentais	32
Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão utilizando-se variáveis independentes codificadas.....	33
Tabela 4.4 - Coeficientes de regressão da análise (variáveis independentes codificadas)	33
Tabela 4.5 - ANOVA para a porcentagem mássica de gama-orizanol	33
Tabela 4.6 – Valores de porcentagem mássica de gama-orizanol, previstos pelo modelo e desvios para o DCCR	34
Tabela 4.7 - Parâmetros r_i' e q_i' para policosanol e solventes utilizados na determinação de solubilidade.....	37
Tabela 4.8 - Conteúdo médio de gama-orizanol e de esteril ferulatos	38
Tabela 4.9 - Soluções utilizadas na construção da curva de calibração para o gama-orizanol	40
Tabela 4.10- Grupos utilizados na descrição da estrutura do campesteril ferulato (C38H56O4) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).	44

Tabela 4.11 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do campestanil ferulato (C ₃₈ H ₅₈ O ₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).	45
Tabela 4.12 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do β-Sitosteril ferulato (C ₃₉ H ₅₈ O ₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).	46
Tabela 4.13 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do cicloartenil ferulato (C ₄₀ H ₅₈ O ₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).	47
Tabela 4.14 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do 24-metilenocicloartanil ferulato (C ₄₁ H ₆₀ O ₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).	48
Tabela 4.15 - Dados de solubilidade contendo gama-orizanol.....	50
Tabela 4.16 -Valores de tempo de agitação e repouso utilizados no planejamento experimental Box Behnken (3 ²).....	56
Tabela 4.17 - Matriz do Box Behnken com valores codificados e respostas experimentais	57
Tabela 4.18 - Coeficientes de regressão para planejamento experimental Box Behnken utilizando variáveis independentes codificadas	57
Tabela 4.19 - Coeficientes de regressão da análise (variáveis independentes codificadas) para o planejamento experimental Box Behnken.....	57
Tabela 4.20 - ANOVA para planejamento experimental Box Behnken	58
Tabela 4.21 - Valores da solubilidade de gama-orizanol experimentais, previstos pelo modelo e desvios	60
Tabela 4.22 – Parâmetros pelo modelo de solubilidade não ideal para sistemas contendo gama-orizanol	61
Tabela 4.23 – Parâmetros para a equação de Apelblat modificada para sistemas contendo gama-orizanol.....	62
Tabela 4.24 - Parâmetros Van Laar para os sistemas contendo gama-orizanol.....	63
Tabela 4.25 - Parâmetros Margules 3 sufixos para os sistemas contendo gama-orizanol	63
Tabela 4.26 - Parâmetros NRTL para os sistemas contendo gama-orizanol.....	64

Tabela 4.27 - Parâmetros UNIQUAC para os sistemas contendo gama-orizanol.....	64
Tabela 4.28 - Desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas para o gama-orizanol.....	65
Tabela 4.29 - Parâmetros NRTL e desvios para os sistemas ternários contendo gama-orizanol ...	72
Tabela 4.30 - Parâmetros NRTL e desvios para os sistemas ternários contendo gama-orizanol ...	72
Tabela 4.31 - Composição do policosanol (Shengtao)	74
Tabela 4.32 - Dados de solubilidade contendo Policosanol	78
Tabela 4.33 – Parâmetros para a equação Prausnitz para sistemas contendo Policosanol	81
Tabela 4.34 – Parâmetros para a equação de Apelblat modificada para sistemas contendo Policosanol	81
Tabela 4.35 - Parâmetros Van Laar para os sistemas contendo policosanol	82
Tabela 4.36 - Parâmetros Margules para os sistemas contendo policosanol	82
Tabela 4.37 - Parâmetros NRTL para os sistemas contendo policosanol.....	82
Tabela 4.38 - Parâmetros UNIQUAC para os sistemas contendo policosanol	82
Tabela 4.39 - Desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas para o policosanol.....	83

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura Química do gama-orizanol (A: Cicloartenil ferulato; B: 24-Metilenocicloartanil ferulato; C: Campesteril ferulato).	5
Figura 1.2 - Estrutura molecular do 1-octacosanol.	9
Figura 3.1 - Esquema de célula de equilíbrio utilizada na determinação da solubilidade de gama-orizanol e policosanol.....	23
Figura 4.1- Superfície de Resposta para a porcentagem de gama-orizanol em função dos tempos de agitação e repouso.....	35
Figura 4.2 – Curvas de contorno para a porcentagem de gama-orizanol em função dos tempos de agitação e repouso.....	35
Figura 4.3– Porcentagem de gama-orizanol em função do tempo de repouso (h)	36
Figura 4.4- Varredura realizada em espectrofotômetro UV para uma solução de gama-orizanol e heptano.....	39
Figura 4.5- Comparação entre os métodos gravimétrico e espectrofotométrico na determinação da concentração de gama-orizanol.....	41
Figura 4.6- Termogramas do gama-orizanol sob uma taxa de aquecimento de 10 K/min.....	42
Figura 4.7- Estrutura Química do Campesteril ferulato	43
Figura 4.8 - Estrutura Química do Campestanil ferulato.....	44
Figura 4.9 - Estrutura Química do β -Sitosteril ferulato.....	45
Figura 4.10 - Estrutura Química do Cicloartenil ferulato.....	46
Figura 4.11 - Estrutura Química do 24-metilenocicloartanil ferulato.....	47
Figura 4.12 - Solubilidade do gama-orizanol em diferentes solventes com a mudança de temperatura.	52
Figura 4.13 - Solubilidade do gama-orizanol em função do número de carbonos dos solventes alcóolicos.....	53

Figura 4.14 – Solubilidade do gama-orizanol numa mistura de solventes contendo hexanol e hexano.....	55
Figura 4.15 – Superfície de resposta para a solubilidade do gama-orizanol como função da temperatura e nº de carbonos.....	59
Figura 4.16 - Curvas de contorno para a solubilidade do gama-orizanol como função da temperatura e nº de carbonos.....	59
Figura 4.17 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes: a) (...) Apelblat modificada e b) (– •–) Modelo de solubilidade não ideal.....	61
Figura 4.18 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.....	66
Figura 4.19 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (-••-) Margules.....	66
Figura 4.20 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.....	67
Figura 4.21 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (•••) UNIQUAC.....	67
Figura 4.22 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.....	68
Figura 4.23 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas e modelagem termodinâmica (-••-) Margules.....	68
Figura 4.24 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.....	69
Figura 4.25 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas e modelagem termodinâmica (•••) UNIQUAC.....	69
Figura 4.26 - Sistemas ternários contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes de diferentes classes químicas e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.....	71
Figura 4.27 - Validação do método gravimétrico na determinação da concentração de policosanol.	75

Figura 4.28 - Termogramas do gama-orizanol sob uma taxa de aquecimento de 10 K/min.....	76
Figura 4.29 -Solubilidade do policosanol em diferentes solventes orgânicos e diferentes temperaturas	79
Figura 4.30 - Solubilidade do policosanol em função do número de carbonos.	79
Figura 4.31 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: a) (...) Apelblat modificado e b) (– •–) Prausnitz.....	80
Figura 4.32 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes) e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.	83
Figura 4.33 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (-••-) Margules	84
Figura 4.34 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.	84
Figura 4.35 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes e modelagem termodinâmica (•••) UNIQUAC.....	85

Introdução

A extração de óleos vegetais por solvente pode ser definida como um processo de transporte de massa de uma fase para outra com o propósito de separar um ou mais componentes da mistura. Vários solventes têm sido propostos para o uso comercial, como isopropanol e etanol, mas geralmente, o hexano é o solvente escolhido pelos processadores de óleos vegetais (BECKER, 1978; KARNOFSKY, 1949).

Inúmeros tipos de solventes têm sido propostos para substituir o hexano na extração de óleos vegetais - tricloroetileno, água, hidrocarbonetos halogenados, aldeídos (furfural), cetonas (acetona, butanona, metiletilcetona) e etanol (MAGNE e SKAU, 1953; RAO et al., 1955; RAO e ARNOLD, 1956a, 1956b, 1958; JOHNSON e LUSAS, 1983; HRON e KOLTUN, 1984; REGITANO-d'ARCE, 1985; REGITANO-d'ARCE, 1991; SILVA e TURATTI, 1991; ABRAHAM et al., 1993; KUK e HRON, 1998; GUNSTONE, 2005).

De maneira geral, os estudos de extração sólido-líquido realizados com etanol mostram uma maior extração de açúcares, fosfatídeos, pigmentos e ceras, além de se obter um farelo de melhor qualidade em relação ao obtido com hexano (BECKEL et al., 1948; FONSECA e REGITANO-d'ARCE, 1993; REGITANO-d'ARCE et al., 1994).

Comparado a farelos de outros cereais, o farelo de arroz possui uma porcentagem de lipídeos superior a de outros como trigo e milho (ORTHOEFER, 2005), atingindo de 18 a 24% de lipídeos totais, sendo que destes, 3 a 6% correspondem às ceras (MEZOUARI et al., 2006). Dentre os componentes da cera de farelo de arroz, encontra-se o octacosanol, um dos componentes de uma mistura de alcoóis alifáticos primários de cadeia longa (policosanol). O octacosanol tem sido apontado em vários trabalhos como agente hipocolesterolêmico de importante valor nutricional (GOUNI-BERTHOLD e BERTHOLD, 2001; TAYLOR et al., 2003).

O óleo de farelo de arroz também se destaca devido à alta quantidade de material insaponificável. Esta fração contém um complexo único de compostos antioxidantes (tocoferóis, tocotrienóis e gama-orizanol). O gama-orizanol é uma

Introdução

mistura complexa de alcoóis triterpênicos e fitoesteróis esterificados com ácido ferúlico. Vários estudos têm atribuído a este composto atividade hipocolesterolêmica, capacidade de diminuição da aterosclerose precoce e tratamento de processos inflamatórios (RONG et al., 1997; SHIN et al., 1997; KIM et al., 2001).

Vale ressaltar que dados de solubilidade para ambos os compostos, policosanol e gama-orizanol, são inexistentes, mesmo estes apresentando um amplo espectro de aplicação na indústria alimentícia e de fármacos devido às suas propriedades nutracêuticas.

O presente projeto objetivou analisar o impacto da mudança do solvente utilizado para extração, o hexano, por outros solventes orgânicos, tais como alcoóis de cadeia curta, em etapas de purificação posteriores à etapa de extração. Especificamente, objetiva-se avaliar o impacto da mudança de solvente no conteúdo de gama-orizanol e policosanol extraído na etapa de deceragem. Para isto, propõe-se a determinação experimental e modelagem de dados de solubilidade de componentes funcionais do óleo de farelo de arroz.

Com estes dados é possível verificar o comportamento de componentes minoritários do farelo de arroz, analisando-se a viabilidade da extração do óleo utilizando solventes alternativos.

CAPÍTULO 1

1 Estado da Arte

Os óleos vegetais fazem parte da dieta tradicional da maioria dos povos. Além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente, a aparência e sabor dos alimentos, os óleos vegetais são provedores de energia e fonte de ácidos graxos essenciais ao bom funcionamento do organismo humano. Além dos ácidos graxos essenciais, os óleos vegetais contêm componentes minoritários com importantes características antioxidantes e vitamínicas. Um óleo vegetal rico nestes componentes minoritários é o óleo de farelo de arroz.

1.1 Óleo de Farelo de Arroz

O farelo de arroz é rico em proteínas, minerais, vitaminas e lipídeos. Comparado a farelos de outros cereais, o farelo de arroz possui uma porcentagem de lipídeos superior a de outros como trigo e milho (ORTHOEFER, 2005), atingindo de 18 a 24% de lipídeos totais, sendo que destes, 3 a 6% correspondem às ceras (MEZOUARI et al., 2006).

O óleo de farelo de arroz é produzido atualmente em níveis bem inferiores ao seu potencial, devido a dificuldades encontradas em seu processamento, ocasionadas principalmente por enzimas, particularmente lipases, que aumentam o teor de ácidos graxos livres após a extração do óleo do farelo (ORTHOEFER, 1996; BHATTACHARYYA et al., 1987; McCASKILL e ZHANG, 1999). A composição típica do óleo de farelo de arroz bruto é mostrada na Tabela 1.1.

A Tabela 1.1 permite verificar a variedade de lipídeos presentes no óleo de farelo de arroz, sendo que os lipídeos neutros incluem as classes dos triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e ceras (ORTHOEFER, 2005).

A partir do óleo de farelo de arroz é possível extrair subprodutos de grande aplicabilidade, como orizanol, tocoferóis, esteróis, lecitina, fitina, ácidos graxos e ceras, que, uma vez refinados, podem ser empregados em cosméticos, fármacos e alimentos.

Tabela 1.1 - Composição Típica do Óleo de Farelo de Arroz Bruto Extraído com Hexano.

Tipo de Lipídeo		%
Lipídeos saponificáveis		90-96
	Lipídeos neutros	88-89
	Glicolipídeos	6-7
	Fosfolipídeos	4-5
Lipídeos insaponificáveis		4-2
	Fitoesteróis	43
	Ésteres de esteróis	10
	Alcoóis triterpênicos	28
	Hidrocarbonetos	18
	Tocoferóis	1

Fonte: Orthoefer, 2005.

Os tocoferóis, por exemplo, sendo constituintes da vitamina E, são utilizados na composição de produtos farmacêuticos. Já as lecitinas, por pertencerem à classe dos fosfolipídeos, são utilizadas amplamente na indústria de alimentos como emulsificantes, controladores de cristalização e viscosidade (ORTHOEFER, 2005).

Segundo Vali et al. (2005), a cera de farelo de arroz, até pouco tempo, era utilizada como agente polidor, na fabricação de velas ou como material de cobertura. Recentemente, muitas patentes e trabalhos têm citado o uso desta cera na formulação de cosméticos como condicionadores de cabelo e cremes. Com o crescimento da demanda, outros estudos têm analisado a extração da cera de farelo de arroz, para a obtenção de compostos como os policosanois, que permitam a obtenção de um produto de maior valor agregado (WANG et al., 2007 e KAWANISHI et al., 1991).

1.2 Aspectos Nutricionais

1.2.1 A Matéria Insaponificável e o gama-orizanol

O óleo de farelo de arroz bruto apresenta, em média, 4% de matéria insaponificável dentre os quais 2% de gama-orizanol (SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998). Este composto tem sido reportado como poderoso agente antioxidante e hipocolesterolêmico em diversos estudos científicos (SEETHARAMAIAH e CHANDRASEKHARA, 1993; SUGANO e TSUJI, 1997;

DECKERE e KORVER, 1996; RONG et al., 1997; LERMA-GARCÍA et al., 2009). Em adição à atividade hipocolesterolêmica do gama-orizanol, a ingestão deste composto isolado pode diminuir a aterosclerose precoce (ORTHOEFER, 1996), tratar distúrbios da menopausa (NAKAYAMA et al., 1987) e agir em processos inflamatórios (AKIHISA et al., 2000; LERMA-GARCÍA et al., 2009).

Foram identificados 10 componentes do gama-orizanol, sendo os três componentes majoritários do gama-orizanol foram identificados como sendo: 24-metilenocicloartanil ferulato, cicloartenil ferulato e campesteril ferulato (KIM et al., 2001; SHIN et al., 1997; XU e GODBER, 1999). A Figura 1.1 mostra as estruturas de três componentes do gama-orizanol e a Tabela 1.2 mostra detalhes estruturais de seis componentes deste nutracêutico.

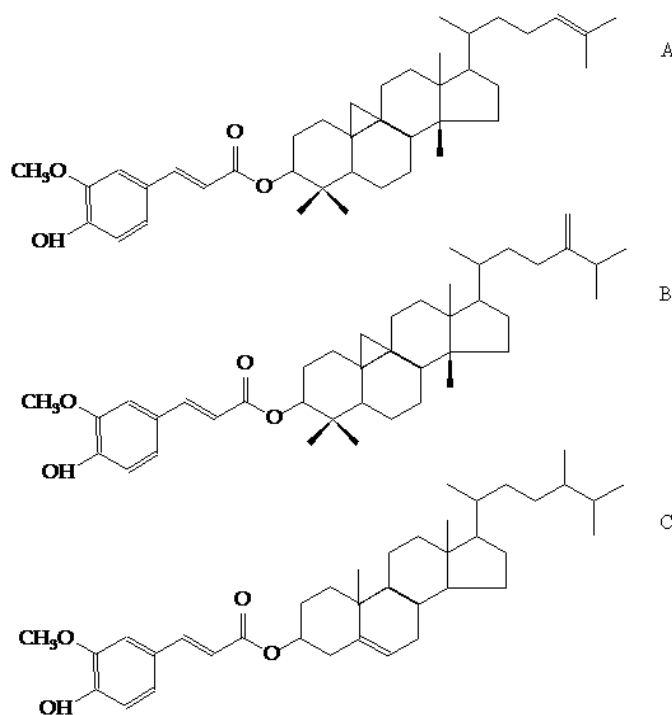


Figura 1.1 - Estrutura Química do gama-orizanol (A: Cicloartenil ferulato; B: 24-Metilenocicloartanil ferulato; C: Campesteril ferulato).

O gama-orizanol tem se mostrado promissor no desenvolvimento de alimentos funcionais e na aplicação industrial como antioxidante de óleos e gorduras (LERMA-GARCÍA et al., 2009).

Devido às qualidades nutracêuticas atribuídas ao gama-orizanol, estudos têm mostrado interesse em preservar tal componente durante a etapa de refino do óleo de farelo de arroz (PAUCAR-MENACHO et al., 2007; PESTANA et al., 2008).

Tabela 1.2 - Componentes do gama-Orizanol.

Componente	Massa molar (g/g.mol)	Fórmula
Campesteril ferulato	576,9	C ₃₈ H ₅₆ O ₄
Campestanil ferulato	578,9	C ₃₈ H ₅₈ O ₄
β-Sitosteril ferulato	590,9	C ₃₉ H ₅₈ O ₄
Cicloartenil ferulato	602,9	C ₄₀ H ₅₈ O ₄
Cicloartanil ferulato	604,9	C ₄₀ H ₆₀ O ₄
24-Metilenocicloartanil ferulato	616,9	C ₄₁ H ₆₀ O ₄

Não existem estudos sobre a solubilidade do gama-orizanol na literatura. Por outro lado, o efeito do solvente na extração do gama-orizanol foi avaliado por Imsanguan et al. (2008); os resultados mostraram que o etanol numa temperatura de 55-60°C e pressão atmosférica apresenta melhor extração do que o hexano. A extração com solvente utilizando o etanol foi considerada aceitável, apresentando um rendimento de extração de 9414,02 mg/Kg farelo de arroz (base seca).

1.2.2 Cera de Farelo de Arroz e o Policosanol

Além do gama-orizanol, outro composto de importante valor nutricional é o octacosanol, que faz parte de uma mistura de alcoóis alifáticos primários de cadeia longa (policosanol) encontrados em várias ceras vegetais, incluindo a cera de farelo de arroz. O octacosanol é encontrado na cera de farelo de arroz com uma concentração de aproximadamente 29,1 mg/Kg (KAWANISHI et al., 1991).

Em estudos recentes, este composto tem se mostrado promissor quanto aos seus efeitos de tratamento contra hipertensão e diminuição do colesterol, sem causar irritações gástricas ou problemas musculares. Além disso, existem estudos que utilizam o octacosanol como suplemento para atletas, aumentando a quantidade de estamina e a capacidade de se exercitar (GOUNI-BERTHOLD e BERTHOLD, 2001; TAYLOR et al., 2003).

Como a cera de farelo de arroz era pouco explorada, sendo utilizada apenas como agente polidor ou na produção de velas, são poucos os estudos acerca da purificação e extração deste composto, apesar dos seus efeitos benéficos advindos da presença do policosanol.

A cera de farelo de arroz encontra-se numa porcentagem de 1,29 a 1,82 % em massa dissolvida no óleo de farelo de arroz (GERMANY, 2005). O conteúdo de cera no óleo depende da variedade do arroz, laminação do grão e do método e temperatura de extração. A temperatura de extração afeta tanto o tipo de cera extraída, assim como sua quantidade, sendo que quanto maior a temperatura, maior a eficiência de extração das ceras (ORTHOEFER, 2005).

Vali et al. (2005) avaliou a composição da cera de farelo de arroz por cromatografia gasosa, obtendo como resultado 93-94% em massa de ésteres saturados e não mais que 7% de uma combinação de ácidos e alcoóis graxos. De maneira geral, o autor definiu a cera de farelo de arroz como sendo uma mistura de ésteres saturados com 22 carbonos, na cadeia de ácidos graxos, nos quais o número de carbonos varia entre 24 e 30. Sendo que nesta última classe encontram-se altos teores de triacontanol (C30), dotriacontanol (C32) e octacosanol (C28) conforme pode ser observado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Alcoóis Graxos Majoritários presentes na Cera de Farelo de Arroz

Número de carbonos	Nome do composto	Composição de alcoóis graxos da cera de farelo de arroz (%)
30	Triacontanol	23-27
32	Dotriacontanol	17-20
28	Octacosanol	14-18

Fonte: baseado em Vali et al. (2005)

A etapa de retirada das ceras do óleo, durante o processo de refino, é denominada deceragem. Esta operação faz parte de uma sequência de etapas de purificação que visam a transformação do óleo bruto em óleo comestível. As ceras devem ser retiradas do óleo, pois podem aumentar as perdas durante o refino e prejudicar a aparência límpida do óleo (MISHRA et al., 1988). A deceragem pode acontecer de forma gravitacional acompanhada de resfriamento gradual do óleo,

causando a cristalização das ceras, seguido de filtração ou centrifugação para recuperação do material sólido. O recuperado pode ser adicionado ao farelo desengordurado, vendido como óleo de ração animal, ou tratado posteriormente para recuperação de óleo e purificação de cera. A recuperação da cera envolve lavagem com acetona e fracionamento com isopropanol.

As características e propriedades físicas da cera de farelo de arroz purificada são similares à cera de carnaúba (ORTHOEFER, 2005; GERMANY, 2005). Comparativamente, as características tanto da cera de farelo de arroz quanto à de carnaúba são mostradas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Características comparativas da cera de arroz e de carnaúba.

Propriedades	Cera de arroz			Cera de carnaúba
	Bruta	Purificada branqueada	Refinada hidrogenada	
Cor	Marrom	Amarelo claro	Branca	Amarela
Acidez %	10-35	5-20	6-10	4-8
Matéria Insaponificável %	52-60	52-58	50-54	52-56
Índice de Iodo	10-50	4-20	2-4	7-14
Índice de Saponificação	80-130	80-120	90-100	80-95
Ponto de fusão, °C	40-74	78-82	84-93	82-85

Fonte: Germany, 2005.

Segundo Bennet (1975) e Germany (2005), a cera de carnaúba é solúvel em etanol anidro a 355,2K. Uma vez que a cera de farelo de arroz possui propriedades similares em comparação com a cera de carnaúba, é possível a extensão deste dado para a cera de farelo de arroz. Ainda quanto à solubilidade, a cera de farelo de arroz é insolúvel em acetona e solúvel em hexano.

Atualmente, a demanda pela cera de farelo de arroz vem crescendo, exigindo produtos contendo policosanol e alto conteúdo de octacosanol. A China tem se tornado um dos mais importantes exportadores destes produtos, devido à grande produção do grão. Este país vem conduzindo estudos para garantir o controle de qualidade e para aperfeiçoar a extração e purificação do octacosanol (WANG et al., 2007; CHEN et al., 2005 e 2007).

A estrutura e propriedades do octacosanol são mostradas na Figura 1.2 e na Tabela 1.5.



Figura 1.2 - Estrutura molecular do 1-octacosanol.

Fonte: NIST (2008)

Tabela 1.5 - Propriedades do 1-octacosanol

Fórmula molecular	C ₂₈ H ₅₈ O ^a
Massa Molar (g/gmol)	410,8 ^a
Ponto de Fusão (K)	356,2 ^b
Ponto de Ebulição (K)	473,2 – 523,2 ^c
Solubilidade em água (g/100 mL)	<0,1 a 294,6K ^c
Aparência à temperatura ambiente	Pó cristalino ^c

Fontes: ^a NIST (2008); ^b Martínez et al., (1999), ^c ChemFinder (2007).

É importante ressaltar que não existem estudos sistematizados com relação à solubilidade da cera de farelo de arroz, ou de seus componentes nutracêuticos, tal como o policosanol, em solventes orgânicos. O conhecimento da extensão da solubilidade deste composto em determinados solventes e condições pré-estipuladas de temperatura pode viabilizar a utilização de solventes alternativos na extração de óleos vegetais.

1.3 Extração de Óleos Vegetais Utilizando Etanol

Atualmente, existem dois principais meios para se realizar a extração de óleos vegetais: por ação mecânica ou por extração com solvente. As diferenças nas características dos materiais oleaginosos determinam se a recuperação do óleo contido no material será realizada via prensagem mecânica ou por meio de emprego de solvente. Ambos os processos, entretanto, apresentam objetivos comuns. Primeiramente, obter um óleo ou gordura de boa qualidade e isento de impurezas; em segundo lugar, obter o óleo com alta produtividade zelando pela economia e lucratividade do processo; finalmente, produzir um resíduo de boa qualidade para consumo humano ou animal (GUNSTONE, 2005).

O processo combinado que utiliza uma pré-prensagem seguida da extração por solvente é geralmente utilizado para sementes com alto teor de óleo (conteúdo de óleo acima de 35%) tais como linhaça, girassol, algodão e milho. De maneira geral, a extração por solvente apresenta algumas vantagens em relação à

extração mecânica, tais como maior rendimento, a produção de um resíduo isento de óleo e, devido ao mínimo pré-tratamento térmico da semente, a obtenção de um resíduo com menor nível de proteínas desnaturadas e um óleo de melhor qualidade (ROSENTHAL *et al.*, 1996; DUNFORD e ZHANG, 2003; GUNSTONE, 2005).

A extração por solvente é uma operação unitária que remove, pelo princípio de transferência de massa, um ou mais componentes solúveis em um sólido. Para aumentar a solubilidade e minimizar as limitações de transferência de massa, a concepção de uma unidade extratora deve levar em consideração os efeitos do tamanho de partícula, solvente, temperatura e agitação (SCOVAZZO *et al.*, 2004).

Embora o hexano não apresente todos os requisitos de um solvente ideal, este se tornou o mais utilizado para extração de óleos devido, principalmente, à alta estabilidade ao calor, luz e água, baixa corrosão com relação ao equipamento, baixa perda por evaporação, baixo conteúdo de óleo residual e melhor odor do farelo desengordurado (JOHNSON e LUSAS, 1983; CHRISTENSEN, 1983).

No entanto, segundo Johnson e Lusas (1983), os custos energéticos são quase dois terços do custo de processamento de uma indústria extratora de óleos, sendo que boa parte da energia consumida durante a extração é advinda da etapa de evaporação. Portanto, solventes que permitam a eliminação da etapa de evaporação, facilitando a sua recuperação e que aliem características como menores riscos à saúde e habilidade de extrair o óleo neutro serão sempre foco de interesse.

Inúmeros tipos de solventes têm sido propostos para substituir o hexano na extração de óleos vegetais - tricloroetileno, extração aquosa, hidrocarbonetos halogenados, aldeídos (furfural), cetonas (acetona, butanona, metiletilcetona) (JOHNSON e LUSAS, 1983; KUK e HRON, 1998; GUNSTONE, 2005).

No caso específico da extração do óleo de farelo de arroz, relata-se a utilização de d-limoneno (MAMIDIPALLY e LIU, 2004 e LIU e MAMIDIPALLY,

2005) e isopropanol (HU et al., 1996) em ambos os estudos os autores relatam que os bons resultados mostram que os solventes, d-limoneno e isopropanol, são potenciais substitutos do hexano.

Estudos empregando etanol na extração de óleos vegetais são relativamente antigos; Sato e Ito (1932) utilizaram industrialmente a extração de óleo de soja com etanol na década de 30, descontinuando a produção devido ao alto custo do etanol em relação ao hexano. Entretanto, outros autores continuaram o estudo utilizando o etanol como solvente na extração dos óleos vegetais (MAGNE e SKAU, 1953; RAO et al., 1955; RAO e ARNOLD, 1956a, 1956b, 1958, HRON e KOLTUN, 1984; REGITANO-d'ARCE, 1985; REGITANO-d'ARCE, 1991; SILVA e TURATTI, 1991; ABRAHAM et al., 1993).

De maneira geral, os estudos de extração sólido-líquido realizados com etanol mostram uma maior extração de açúcares, fosfatídeos, pigmentos e ceras além de se obter um farelo de melhor qualidade em relação ao obtido com hexano (BECKEL et al., 1948; FONSECA e REGITANO-d'ARCE, 1993; REGITANO-d'ARCE et al., 1994).

Regitano-d'Arce (1985, 1988, 1991) realizou extenso estudo acerca da viabilidade da aplicação de etanol para extração do óleo de semente de girassol. A autora avaliou a influência da hidratação do solvente e da granulometria da matéria-prima na velocidade de extração do óleo. Aspectos como extração de ácido clorogênico e matéria insaponificável também foram abordados. Foi observado que a capacidade de extração do ácido clorogênico aumentou com o aumento da hidratação do solvente enquanto a miscela pobre, ou seja, a fase rica em solvente resultante do abaixamento da temperatura foi enriquecida em tocoferóis.

Rittner (1992) realizou um estudo minucioso dos problemas operacionais acerca da substituição do hexano pelo etanol para extração de óleos vegetais. De maneira geral, o autor concluiu que a substituição é perfeitamente possível, devendo ser ou não adotada com base na análise econômica do processo.

Com relação às propriedades desejáveis dos solventes, os alcoóis de cadeia curta, em específico o etanol, exibem a característica de apresentar alta solubilidade de triglicerídeos a elevada temperatura e baixa solubilidade a temperatura ambiente, possibilitando a separação das fases oleosa e solvente sem a necessidade de evaporação/destilação.

Indubitavelmente, o emprego do etanol tem apresentado vantagens em relação ao hexano e em relação a outros solventes alternativos. Entretanto, ainda existe uma lacuna desconhecida ao se utilizar este solvente: a qualidade do óleo extraído e o impacto do solvente nas etapas posteriores de refino. Deve-se enfatizar que, com relação à etapa de desacidificação do óleo, são propostos inúmeros trabalhos que focam a utilização da extração líquido-líquido, utilizando o etanol como solvente, na etapa de retirada dos ácidos graxos livres do óleo bruto (RODRIGUES et al., 2004; RODRIGUES et al., 2005; RODRIGUES et al., 2006; RODRIGUES et al., 2007; RODRIGUES e MEIRELLES, 2008; CUEVAS et al., 2009).

Além da etapa de desacidificação é importante avaliar o impacto da mudança do solvente na etapa de deceragem. De fato, cria-se a necessidade de se conhecer a solubilidade dos compostos, como o policosanol e o gama-orizanol, presentes na matéria-prima (farelo de arroz) em diversos solventes que, potencialmente, poderiam substituir o hexano.

1.4 Equilíbrio e Solubilidade

A determinação de um valor preciso de solubilidade requer a obtenção da composição de uma fase saturada com respeito a um determinado componente, que também está presente em uma segunda fase, sob as condições de equilíbrio termodinâmico completo. Estas condições incluem temperatura e pressão constantes nas duas fases e composição constante em cada fase (LORIMER e COHEN-ADAD, 2003). Sendo assim, a obtenção do equilíbrio se mostra essencial na determinação da solubilidade.

O sucesso na determinação de dados confiáveis de solubilidade reside também no fato de se estipular, com precisão, condições experimentais, em termos de tempos de agitação e repouso, que garantam a situação de equilíbrio.

A Tabela 1.6 apresenta diversas condições experimentais, tempos de agitação e repouso, empregadas na obtenção do equilíbrio sólido-líquido utilizando diversos sólidos e solventes.

Segundo Lorimer e Cohen-Adad (2003), o tempo necessário para atingir o equilíbrio depende da natureza dos componentes e de condições experimentais tais como tamanho de partícula, faixa de temperatura e agitação, o que explica a ampla faixa de tempos de agitação e repouso empregados nos estudos mostrados na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 - Tempos de agitação e repouso utilizados em estudos de solubilidade

Referência	Composto	Solvente	Tempo de Agitação (h)	Tempo de repouso (h)
Brandani et al. (1994)	Trioxano	água	2	até decantação completa
García (2000)	Nicotina	água+tolueno	2	5
Machado et al. (2000)	α Lactose	etanol + água	48	24
Treszczanowicz et al. (2001)	β caroteno	ciclohexano+ciclohexanona, hexano+ciclohexanona, tolueno+ciclohexanona, ciclohexano+1-octanol, hexano+1-octanol, tolueno+1-octanol	24	até decantação completa
Hu et al. (2003)	Sulfato de cério	etanol + água	48	24
Manifar et al. (2005)	Tritolilamina	hexano, heptano, n-octano, decano, hexadecano, tolueno, benzeno, 2-propanol, propanol, 2-butanona, metanol, etanol	0,5-0,75	até decantação completa
Oliveira (2005)	Sacarose	água	10	48
Souza (2006)	Gama-orizanol	etanol+água, etanol	0,5	24
Ali (2008)	Pireno	p-xileno+octano, p-xileno+iso-octano, p-xileno+octanol, octano+iso-octano	72	72

Sendo o equilíbrio afetado por variáveis do sistema a ser analisado, mostra-se necessária a otimização dos tempos de agitação e repouso para a

determinação dos dados de equilíbrio. Desta forma, foi realizado um planejamento experimental com o objetivo de investigar experimentalmente os valores de tempo de agitação e de repouso que permitem garantir a situação de equilíbrio para o sistema gama-orizanol + etanol anidro, a 303,2 K.

1.5 Modelagem da Propriedade de Equilíbrio - Solubilidade

Segundo Prausnitz et al. (1999), o equilíbrio para soluções não ideais pode ser expresso de uma maneira geral pela equação 1.1.

$$\ln \frac{f_2^L}{f_2^S} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT_{tp}} \left(\frac{T_{tp}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_{tp}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_{tp}}{T} \right) \quad (1.1)$$

Onde f_2^L é a fugacidade do líquido puro subresfriado e f_2^S é a fugacidade do sólido puro, T_{tp} é a temperatura do ponto triplo do soluto e T é a temperatura de equilíbrio. ΔH_{fus} é a entalpia molar de fusão, ΔC_p é a diferença entre as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida e R é a constante universal dos gases.

Uma vez que as temperaturas de fusão e do ponto triplo são próximas, pode-se substituir a temperatura no ponto triplo pela temperatura normal de fusão. Considerando que a diferença entre a capacidade calorífica das fases líquida e sólida é pequena se compara com a contribuição da entalpia (Prausnitz et al., 1999) a equação 1.1 pode ser reescrita como:

$$\ln \gamma_2 x_2 = \frac{\Delta H_{fus}}{RT_{fus}} \left(\frac{T_{fus}}{T} - 1 \right) \quad (1.2)$$

Sendo γ_2 o coeficiente de atividade do soluto e x_2 a fração molar do soluto.

Trabalhos reportados na literatura mostram o comportamento de dados de solubilidade como função da temperatura para diversos compostos empregando-se equações empíricas, polinomiais e modelos termodinâmicos, moleculares ou por contribuição de grupos, para o cálculo do coeficiente de atividade.

Jiang et al. (2000) analisaram a solubilidade de sódio dimetil isofosfalato-5-sulfonato em água e solvente misto contendo água e metanol utilizando uma equação polinomial, que apresentou boa correlação dos dados

experimentais. Da mesma forma, Peng et al. (2006), correlacionaram a solubilidade da luteolina em solventes orgânicos, entre estes o etanol, metanol e isopropanol apresentando baixos desvios na modelagem.

Roberts et al. (1994), analisaram a solubilidade de n-alcanos em heptano, em diferentes temperaturas, utilizando a abordagem de solução ideal, a teoria de Flory-Huggins e o modelo de Haulait-Pirson e colaboradores. O modelo de solubilidade ideal subestimou os valores de solubilidade, enquanto a teoria de Flory-Huggins superestimou a solubilidade. O melhor ajuste foi obtido utilizando-se a equação de Haulait-Pirson.

Dados experimentais de solubilidade de imidazoles em alcoóis de cadeia curta, incluindo o etanol, obtidos por Domanska e Kozłowska (2002), foram correlacionados utilizando-se as equações UNIQUAC assimétrico, NRTL1 e Wilson, sendo que o último modelo forneceu os menores desvios entre os dados experimentais e os dados calculados.

Dados de solubilidade de pentacloropiridina e tetracloropiridina foram determinados em solventes como metanol, etanol e 2-propanol, e correlacionados utilizando-se o modelo de Margules simétrico para o cálculo do coeficiente de atividade, o modelo conseguiu descrever bem os dados experimentais (QIN et al., 2006).

O modelo UNIQUAC foi utilizado em vários trabalhos mostrando bom desempenho na descrição da solubilidade de trioxano em água e solubilidade de tritolililamina em solventes orgânicos, tais como alcoóis de cadeia curta (BRANDANI et al., 1994, MANIFAR e ROHANI, 2005).

Outros autores descrevem satisfatoriamente o uso de equações empíricas como a de Apelblat, na correlação da solubilidade de fosfato de sódio dexametasono em água, etanol e metanol (HAO et al., 2004). Zvaigzne e Acree Jr. (1994) utilizaram combinações de modelos como NIBS/Redlich-Kister ou equações modificadas, como a de Wilson, no estudo da solubilidade de antraceno em solventes mistos orgânicos, apresentando uma boa descrição dos dados experimentais.

De maneira geral, os estudos que utilizam modelos para correlacionar o coeficiente de atividade mostram melhores resultados do que os que utilizam equações polinomiais ou empíricas. Desta forma, sugere-se a utilização destes modelos para correlacionar dados experimentais de solubilidade do policosanol e gama-orizanol em solventes orgânicos.

CAPÍTULO 2

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi analisar o impacto de solventes orgânicos nas etapas de extração e deceragem do óleo de farelo de arroz, por meio da determinação da solubilidade do policosanol e gama-orizanol em diversos solventes com potencial de substituição do hexano.

Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- Caracterizar as matérias-primas quanto à sua composição, possibilitando a estimativa de suas propriedades;
- Obter experimentalmente as propriedades térmicas (entalpia e temperatura de fusão) dos nutracêuticos;
- Investigar a influência dos tempos de agitação e repouso dos sistemas na obtenção do equilíbrio sólido-líquido;
- Investigar a influência da temperatura e do número de carbonos do solvente na solubilidade do gama-orizanol;
- Correlacionar os dados experimentais utilizando modelos de coeficiente de atividade e equações empíricas.

CAPÍTULO 3

3 Metodologia Experimental

Neste capítulo serão apresentados os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho, a caracterização e pré-tratamento da matéria-prima e adaptação da metodologia para obtenção dos dados de solubilidade. Finalmente, serão apresentadas equações para correlacionar os dados de equilíbrio e o procedimento para quantificação do desvio entre os dados experimentais e calculados.

3.1 Reagentes

Para obtenção dos dados de solubilidade foi utilizado o gama-orizanol, cedido pela empresa japonesa Tsuno Rice Fine Chemicals Co. (Wakayama, Japão), e o policosanol, fornecido pela empresa Huzhou Nanxun Shengtao Botanical Co. Ltd. (Shuanglin, Huzhou, China).

Os solventes utilizados na obtenção dos dados de equilíbrio são apresentados na Tabela 3.1, com suas respectivas purezas, massas molares e fornecedores. Vale ressaltar que estes foram usados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 3.1 - Reagentes usados no trabalho, seus fornecedores, massas molares e suas respectivas purezas.

Reagente	Fornecedor	Pureza	MM ^a	Número CAS
Etanol anidro	MERCK	99,9%	46,07	64-17-5
Etanol azeotrópico	MERCK	min. 96%	46,07	64-17-5
Isopropanol	MERCK	≥ 99,8%	60,10	67-63-0
n-Propanol	MERCK	≥ 99,5%	60,10	71-23-8
Isobutanol	MERCK	≥ 99%	74,12	78-83-1
n-Butanol	MERCK	≥ 99,5%	74,12	71-36-3
Isoamílico	MERCK	≥ 99%	88,15	123-51-3
n-amílico	MERCK	≥ 98,5%	88,15	71-41-0
Hexanol	MERCK	≥ 98%	102,18	111-27-3
n-Hexano	MERCK	≥ 99%	86,18	110-54-3
Metiletilcetona	MERCK	≥ 99%	72,11	78-93-3
Tolueno	M-TEDIA	mín. 99,8%	92,14	108-88-3

^a massa molar (g.gmol⁻¹)

Solução Karl Fischer isenta de piridina (Riedel-de Haen, 99%), clorofórmio (MERCK, 99,4-99%) e metanol (J.T. BAKER, 99,9%) foram utilizados na determinação da porcentagem de água dos solventes. Para a determinação da solubilidade do gama-orizanol por espectrofotometria o solvente empregado foi o n-heptano (M-Tedia, 99%).

A calibração do DSC (calorímetro exploratório diferencial) foi realizada utilizando-se as seguintes substâncias: índio, fornecido pela TA Instruments, com atestado de pureza superior a 99,9%, naftaleno e ciclohexano, ambos fornecidos pela Merck com atestado de pureza superior a 99%.

3.2 Equipamentos

- Banho termostático digital (COLE PARMER);
- Balança analítica eletrônica (PRECISA INSTRUMENTS, XT 220A);
- Termômetro padrão com precisão 0,1°C (ALLA FRANCE);
- Estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI, MA 035);
- Estufa a vácuo (MARCONI, MA 030/12);
- Agitador magnético com aquecimento (IKA, RH basic 1);
- Célula de equilíbrio (FGG);
- Espectrofotômetro UV (PERKIN ELMER, Lambda 40);
- Calorímetro exploratório diferencial (T.A. Instruments, MDSC-2920);
- Titulador Karl Fischer (METROHM, modelo 701 KF Titrino).

3.3 Determinação da Concentração de Água dos Solventes

A concentração de água foi determinada pelo método de titulação Karl Fischer Ca 2 e 84 da A.O.C.S. (1998). Aproximadamente 0,1 g de solvente foram tituladas com reagente Karl Fisher (KF) utilizando-se como solvente metanol/clorofórmio na proporção 4:1, em volume. A porcentagem mássica de água nas amostras, fornecida automaticamente pelo aparelho, é calculada através da seguinte expressão:

$$\% \text{ água} = \frac{(\text{vol. KF utilizado} \times \text{Título KF}) \times 100}{M_{\text{amostra}}} \quad (3.1)$$

3.4 Metodologia experimental para obtenção de dados de solubilidade do gama-orizanol

3.4.1 Caracterização do gama-orizanol

Para obtenção do comprimento de onda característico do gama-orizanol, ou seja, o comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção, realizou-se uma varredura de uma solução de gama-orizanol em heptano em toda a faixa do espectro UV-Visível (190 a 500 nm). Este procedimento foi realizado em triplicata.

Para o cálculo da massa molar média, utilizaram-se os valores de média mássica dos cinco componentes majoritários presentes no gama-orizanol, que de acordo com Miller e Engel (2006), são: campesteril ferulato, campestanil ferulato, β -sitosteril ferulato, cicloartenil ferulato e 24-metilenocicloartanil ferulato.

3.4.2 Pré-tratamento do gama-orizanol

Com o objetivo de eliminar a umidade presente, antes da obtenção dos dados de equilíbrio, o gama-orizanol foi submetido à secagem em estufa de convecção a 373,2K, até peso constante, conforme recomendado pelo fornecedor Tsuno Co. (1995).

3.4.3 Estimativa da Temperatura e Entalpia de Fusão do gama-orizanol pelo Método de Contribuição de Grupos

A estimativa das temperaturas e entalpias de fusão do gama-orizanol foi obtida segundo metodologia de contribuição de grupos sugerida por Marrero e Gani (2001). Considerou-se o gama-orizanol como sendo um pseudo-componente, contendo 5 componentes majoritários (campesteril ferulato, campestanil ferulato, β -sitosteril ferulato, cicloartenil ferulato e 24-metilenocicloartanil ferulato) de acordo com os resultados apresentados por Miller e Engel (2006).

3.4.4 Planejamento Experimental

Com a finalidade de avaliar os tempos de agitação e repouso necessários para garantir que a situação de equilíbrio fosse atingida nos sistemas sólido-líquido estudados realizou-se um planejamento experimental completo.

Foi empregado um delineamento composto central rotacional (DCCR), sendo avaliados 11 sistemas com duas variáveis independentes em 5 níveis cada, envolvendo 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 3 pontos centrais. Os valores utilizados no planejamento foram escolhidos após realização de revisão bibliográfica de tempos de agitação e repouso utilizados em estudos de determinação de solubilidade, tais valores podem ser observados na Tabela 1.6 do item 1.4.

Com base na análise da Tabela 1.6 foi possível escolher as faixas de tempo de agitação e repouso, conforme é mostrado na Tabela 3.2

Tabela 3.2 -Valores de tempo de agitação e repouso utilizados no planejamento experimental

Variável		-1,414	-1	0	1	+1,414
Agitação (h)	TA	0,5	7,45	24,25	41,05	48
Repouso (h)	TR	5	11,29	26,5	41,71	48

TA: tempo de agitação

TR: tempo de repouso

3.4.5 Determinação Experimental da Solubilidade

A metodologia empregada na obtenção dos dados experimentais de solubilidade foi baseada no método utilizado por Oliveira (2005) com adequação dos tempos de agitação e repouso de acordo com o planejamento experimental realizado.

Os dados de solubilidade foram obtidos utilizando-se células de equilíbrio encamisadas de vidro pyrex (FGG) acopladas a um banho termostático. Os termômetros utilizados foram previamente calibrados, permitindo o controle da temperatura em $\pm 0,1$ K.

A célula contém coletores laterais, cuja função é a coleta das fases, porém para garantir que o equilíbrio não fosse afetado e somente a fase líquida fosse coletada optou-se por acoplar previamente a seringa à tampa da célula, conforme mostra o esquema da Figura 3.1.

Para a preparação dos sistemas binários, foi utilizada uma balança analítica, garantindo que excesso de soluto fosse adicionado a um volume fixo de solvente. Após a adição dos componentes do sistema à célula, a mistura foi agitada vigorosamente com auxílio de um agitador magnético e deixada em repouso de acordo com os tempos adotados como ótimos pelo planejamento experimental (item 4.2).

Após o tratamento, as amostras foram retiradas com auxílio de seringas e submetidas à análise por espectrofotometria ou gravimetria, dependendo do grau de solubilidade.

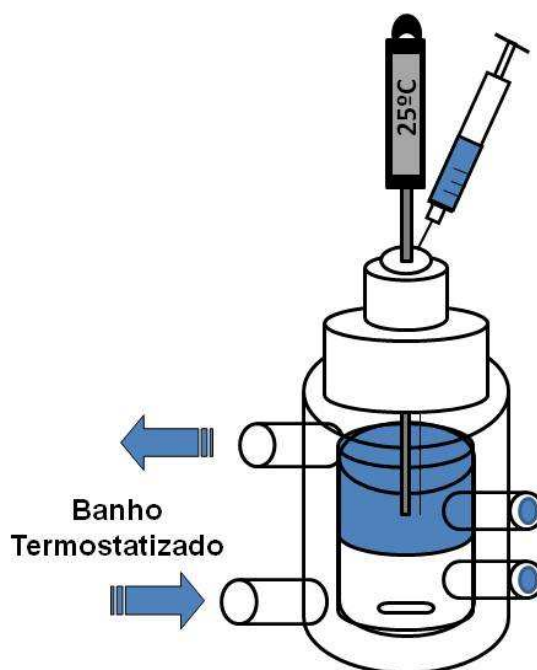


Figura 3.1 - Esquema de célula de equilíbrio utilizada na determinação da solubilidade de gama-orizanol e policosanol

Os valores de concentração dos solutos determinados em porcentagem mássica foram utilizados para calcular a solubilidade em fração molar (x_2) segundo a equação 3.2.

$$x_2 = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (3.2)$$

Onde m_1 e m_2 representam as massas de solvente e soluto. M_1 e M_2 são as massas molares de solvente e soluto, respectivamente.

3.4.6 Determinação da Solubilidade por Espectrofotometria

A quantificação de gama-orizanol realizada por espectrofotometria foi baseada na metodologia sugerida por Seetharamaiah e Prabhakar (1986) e por Tsuno Co. (1995), utilizando-se como solvente o n-heptano para espectrofotometria.

Uma curva de calibração (do tipo $y=a*x$, onde y é a absorbância, x é a concentração em $\mu\text{g/mL}$, e a é o coeficiente angular da reta) foi construída com soluções de concentrações conhecidas de gama-orizanol em heptano no comprimento de onda de máxima absorção.

A concentração de gama-orizanol, expressa em porcentagem mássica, é dada por:

$$\text{gama orizanol (\%)} = \frac{\text{Abs}}{1000} \cdot \frac{25}{a.m} \quad (3.3)$$

Onde:

m = massa da amostra em gramas

Abs = absorbância da amostra

a = coeficiente angular da curva de calibração

25 = fator de correção da diluição

Para a análise da concentração de gama-orizanol na amostra, pesou-se de 0,1 a 0,3 g da amostra retirada da célula com uma seringa, por diferença, em um balão volumétrico de 5 mL, completando o volume com n-heptano. Posteriormente, retirou-se uma alíquota de 0,1 mL deste balão com a pipeta e transferiu-se para outro balão de 5 mL, onde a mesma foi novamente diluída com n-heptano. Em seguida utilizou-se o conteúdo deste último balão para preencher o volume de uma cubeta de 1 cm de caminho ótico e realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda característico obtido anteriormente, contra o branco. Este procedimento foi realizado adicionalmente duas vezes para que se obtivesse a triplicata.

3.4.7 Determinação da Solubilidade por Gravimetria

A concentração do gama-orizanol foi determinada em triplicata, por evaporação em estufa convectiva a 105°C, até peso constante. A porcentagem de gama-orizanol na solução, determinada por gravimetria, foi calculada pela seguinte expressão:

$$\text{gama-orizanol (\%)} = \frac{(\text{Massa Final} - \text{Massa Inicial}) \times 100}{\text{Massa Inicial}} \quad (3.4)$$

3.5 Metodologia experimental para obtenção de dados de solubilidade do policosanol

3.5.1 Caracterização do policosanol

O policosanol foi analisado por cromatografia gasosa de ésteres metílicos reduzidos, no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP, de acordo com o método descrito por Hartman e Lago (1973) e otimizado por Maia (1992).

3.5.2 Pré-tratamento do policosanol

Com o objetivo de eliminar a umidade presente, antes da obtenção dos dados de equilíbrio, o policosanol foi submetido a secagem, realizada por evaporação em estufa sob vácuo de 400 mmHg, a 333,2 K. até peso constante.

3.5.3 Metodologia experimental para obtenção de temperatura e entalpia de fusão do policosanol

Para determinação da temperatura e entalpia de fusão do policosanol, o composto foi colocado em cadinho hermético e analisado no DSC segundo metodologia da ASTM (2008).

3.5.4 Determinação Experimental da Solubilidade

Os dados de equilíbrio foram obtidos usando metodologia baseada em Oliveira (2005), conforme descrito anteriormente no item 3.4.5.

3.5.5 Determinação da Solubilidade por Gravimetria

A concentração de policosanol nas soluções foi determinada usando metodologia gravimétrica previamente descrita no item 3.4.7. Sendo a equação (3.4) válida para determinação da solubilidade do policosanol.

3.6 Modelagem da Solubilidade

Os dados de solubilidade dos componentes nutracêuticos como função da temperatura foram correlacionados utilizando modelo de solução não ideal (PENG et al., 2006), pela equação de Apelblat modificada (LIU e FU, 2004), relações empíricas e ajuste dos parâmetros de interação binários dos modelos de Van Laar, Margules, NRTL e UNIQUAC.

3.6.1 Modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado

Segundo Prausnitz e colaboradores (1999), o coeficiente de atividade do soluto (γ_2) em um solvente orgânico, na equação 1.2 do item 1.5, pode ser representado por uma relação empírica simples, como a equação de Margules dois-sufixos:

$$\ln \gamma_2 = \frac{C}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (3.5)$$

Onde C é um parâmetro ajustável apresentando valores na faixa de 400 a 1300 J/mol (Prausnitz e colaboradores, 1999). Como sugerido por Peng et. al. (2006), quando a solubilidade do soluto no solvente orgânico é muito baixa, pode-se obter uma nova equação, 3.6, à partir das equações 1.2 e 3.5.

$$\ln x = \frac{A}{T} + B \quad (3.6)$$

Onde A e B são parâmetros ajustáveis. Peng et al. (2006), sugerem a denominação de modelo de solubilidade não ideal para a equação 3.6 acima. Em adição, foi testado o desempenho do modelo modificado de Apelblat (equação 3.7), proposto por Liu e Fu (2004), na descrição do comportamento da solubilidade.

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) \quad (3.7)$$

Nesta equação A, B e C são parâmetros ajustáveis aos dados experimentais de solubilidade.

Os desvios entre os valores dos dados experimentais (x_2^{exp}) e calculados (x_2^{calc}) utilizando-se as equações 3.6 e 3.7 foram avaliados através da equação 3.8, como sugerido por Liu e Fu (2004) e Peng et. al. (2006).

$$\text{RMSD} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(x_2^{\text{calc}} - x_2^{\text{exp}} \right)^2 \right]}{N} \right\}^{1/2} \quad (3.8)$$

Onde N refere-se ao número de dados experimentais.

3.6.2 Van Laar

A equação de Van Laar é utilizada frequentemente para representar dados de coeficiente de atividade, uma vez que apresenta uma flexibilidade e uma simplicidade matemática quando comparada a outros modelos. Esta equação contém apenas duas constantes empíricas, A' e B'. Em casos especiais nos quais as constantes são iguais, as equações de Van Laar são idênticas às de Margules dois sufixos. O cálculo dos coeficientes de atividade para uma mistura binária é realizado segundo as equações abaixo:

$$RT \ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2} \right)^2} \quad (3.9)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1} \right)^2} \quad (3.10)$$

Onde os subscritos 1 e 2 correspondem ao solvente e ao soluto, respectivamente.

3.6.3 Margules

A equação de Margules descreve um modelo empírico, que trata a mistura como uma solução na qual não há variação na entropia e no volume

quando os compostos são misturados e, apresenta a vantagem de poder ser reduzido a um modelo com menos parâmetros em casos nos quais os dados experimentais são limitados. Abaixo são representadas, para uma mistura binária, as equações para o modelo com 3 sufixos, contendo dois parâmetros.

$$RT \ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad (3.11)$$

$$RT \ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad (3.12)$$

3.6.4 NRTL

O modelo utiliza o mesmo princípio da composição local, mas diferentemente da equação de Wilson, o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. Desta forma, os coeficientes de atividade para um sistema binário, têm a seguinte forma:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 - \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (3.13)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 - \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3.14)$$

onde:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}); \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) \quad (3.15)$$

$$\tau_{12} = A_{12}/RT; \quad \tau_{21} = A_{21}/RT \quad (3.16)$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} \quad (3.17)$$

O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura, ou seja, quando este é igual a zero a mistura é completamente aleatória e se reduz à equação de Margules de dois sufixos.

3.6.5 UNIQUAC

Desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975), este modelo é, de alguma maneira, uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim para moléculas não-randômicas e misturas contendo componentes de diferentes

tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-química Universal, ou, pela sigla em inglês, UNIQUAC.

A equação UNIQUAC consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e que depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas; e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares (de onde aparecem dois parâmetros ajustáveis a dados experimentais) devido às interações energéticas, e que são responsáveis pela entalpia de mistura (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

O modelo UNIQUAC, adquire a forma apresentada abaixo no cálculo dos coeficientes de atividade para uma mistura binária:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + q_1' \theta_2' \left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right] \quad (3.18)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + q_2' \theta_1' \left[\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right] \quad (3.19)$$

Onde:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}; \quad z=10 \quad (3.20)$$

Para a estimativa dos parâmetros r_i' e q_i' dos componentes do sistema utilizam-se os valores de volume R_k e área superficial Q_k obtidos de Magnussen et al. (1981) para os grupos presentes na molécula de cada componente, aplicando-se a equação 3.21.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3.21)$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1); \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (3.22)$$

Sendo que os parâmetros τ_{12} e τ_{21} são definidos de acordo com as equação 3.23:

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-A_{12}}{RT}\right); \quad \tau_{21} = \exp\left(\frac{-A_{21}}{RT}\right) \quad (3.23)$$

Onde A_{12} e A_{21} são os parâmetros ajustáveis da equação UNIQUAC.

3.6.6 Metodologia de otimização e obtenção dos parâmetros ajustáveis dos modelos termodinâmicos

Os parâmetros foram ajustados em planilha do Excel, minimizando-se a função objetivo mostrada na equação 3.24.

$$FOB = \sum_{i=1}^N \left[\left(T_2^{\text{calc}} - T_2^{\text{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.24)$$

Onde N é o número de dados experimentais e T_2^{calc} e T_2^{exp} representam os valores de temperatura do soluto calculados e experimentais, respectivamente.

O desvio entre os valores dos dados experimentais e calculados foi avaliado através da equação 3.25., para todos os modelos termodinâmicos usados nesta dissertação.

$$\Delta T = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(T_2^{\text{calc}} - T_2^{\text{exp}} \right)^2 \right]}{N} \right\}^{1/2} \quad (3.25)$$

CAPÍTULO 4

4 Resultados e Discussão

4.1 Determinação do teor de água nos solventes

Todos os solventes utilizados neste estudo foram submetidos à análise para determinação do teor de água segundo metodologia descrita no item 3.3. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teor de água presente nos solventes

Solvente	Água (% massa)	Desvio padrão
Etanol anidro	0,05	0,01
Etanol azeotrópico	5,39	0,03
n-propanol	0,02	0,01
Isopropanol	0,04	0,01
n-butanol	0,04	0,01
Isobutanol	0,01	0,01
n-amílico	0,01	0,01
Isopentanol	0,08	0,03
Hexanol	0,08	0,04
Metiletilcetona	0,07	0,03
n-hexano	0,01	0,01
Mistura hexanol+hexano (1:1)	0,05	0,04

A Tabela 4.1 permite observar que a porcentagem de água presente nos solventes anidros apresentou-se abaixo de 0,08 % em todos eles, indicando que os alcoóis utilizados, com exceção do azeotrópico, podem realmente ser caracterizados como solventes anidros.

4.2 Delimitação dos Tempos de Agitação e Repouso para Obtenção do Equilíbrio

A matriz utilizada no delineamento composto central rotacional (DCCR) e as respostas obtidas experimentalmente (porcentagem mássica de gama- orizanol) são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Matriz do DCCR com valores codificados e respostas experimentais

Ensaio	Agitação (TA)	Repouso (TR)	%mássica média de gama orizanol	Desvio padrão
1	-1	-1	1,83	0,01
2	1	-1	1,84	0,03
3	-1	1	1,69	0,02
4	1	1	1,71	0,04
5	0	0	1,79	0,01
6	0	0	1,81	0,02
7	0	0	1,82	0,01
8	-1,414	0	1,78	0,03
9	1,414	0	1,82	0,04
10	0	-1,414	1,84	0,04
11	0	1,414	1,77	0,04

Os resultados foram organizados de modo a determinar os coeficientes de regressão, avaliar a significância dos coeficientes ($p < 0,05$) e analisar através da análise de variância (ANOVA) o ajuste da regressão aos dados experimentais. Podendo então, gerar um modelo preditivo para a construção das superfícies de resposta e curvas de contorno. Também foi realizada uma análise dos desvios relativos entre os valores obtidos pelo modelo e os valores determinados experimentalmente.

A Tabela 4.3 apresenta os coeficientes de regressão calculados a partir do erro padrão utilizando-se as variáveis codificadas. Pode-se verificar que para 5% de significância, o único termo significativo foi o termo linear de tempo de repouso, sendo que os demais termos, não significativos, foram incorporados aos resíduos (vide Tabela 4.4) para cálculo da ANOVA.

Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão utilizando-se variáveis independentes codificadas

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (5)	p	cnf. Limit. - 95%	cnf. Limit. +95%
Média	1,804785	0,021747	82,99104	0,000000	1,748883	1,860687
TA	0,012389	0,013317	0,93029	0,394922	-0,021844	0,046621
TA ²	-0,011385	0,015851	-0,71829	0,504734	-0,052130	0,029360
TR	-0,046347	0,013317	-3,48028	0,017653	-0,080580	-0,012115
TR ²	-0,007254	0,015851	-0,45763	0,666420	-0,047999	0,033491
TATR	0,001960	0,018833	0,10408	0,921149	-0,046452	0,050373

Tabela 4.4 - Coeficientes de regressão da análise (variáveis independentes codificadas)

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (5)	p	cnf. Limit. - 95%	cnf. Limit. +95%
Média	1,791230	0,009621	186,1844	0,000000	1,769466	1,812993
TR	-0,046347	0,011281	-4,1083	0,002644	-0,071867	-0,020827

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 pode-se observar que nem o tempo de agitação nem uma possível interação entre os tempos de agitação e repouso afetam o valor de solubilidade do gama-orizanol no solvente avaliado. A Tabela 4.5 apresenta a análise de variância (ANOVA).

Tabela 4.5 - ANOVA para a porcentagem mássica de gama-orizanol

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcal
Regressão	0,01718	1	0,01718	16,88
Resíduos	0,00916	9	0,00102	
F.Ajuste	0,00858	7	0,00123	4,18
Erro Puro	0,00059	2	0,00029	
Total	0,02635	10		

R²= 65,22%; F 1; 9; 0,05 = 5,12; F 7; 2; 0,05 = 19,35

Analisando-se a Tabela 4.5, verifica-se que, apesar da regressão apresentar um ajuste relativamente baixo (65,22%), o F_{calculado} é maior que o F_{tabelado} (p-valor>0,05), e, com relação à falta de ajuste, pode-se observar pelos

dados da Tabela 4.5, que esta não foi significativa, sendo o $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$. Apesar do valor relativamente baixo do coeficiente de regressão, considerou-se que o modelo é capaz de descrever qualitativamente os dados experimentais, como pode ser comprovado pelos baixos desvios apresentados na Tabela 4.6.

O modelo com as variáveis codificadas que representa a porcentagem mássica de gama-orizanol em função do tempo de repouso nas faixas estudadas é mostrado pela equação 4.1.

$$\% \text{mássica de gama-orizanol} = 1,7912 - 0,0463TR \quad (4.1)$$

Onde: TR = tempo de repouso como variável codificada

A Tabela 4.6 apresenta os valores experimentais, os previstos pelo modelo para a porcentagem mássica de gama-orizanol e os desvios relativos para cada ensaio do DCCR.

Tabela 4.6 – Valores de porcentagem mássica de gama-orizanol, previstos pelo modelo e desvios para o DCCR

Ensaio	%mássica experimental	% mássica prevista	desvio absoluto	Desvio relativo (%)
1	1,83	1,84	0,011	0,59
2	1,84	1,84	0,008	0,42
3	1,69	1,74	0,058	3,47
4	1,71	1,74	0,032	1,87
5	1,79	1,79	0,006	0,35
6	1,81	1,79	0,023	1,26
7	1,82	1,79	0,024	1,32
8	1,78	1,79	0,010	0,56
9	1,82	1,79	0,028	1,55
10	1,84	1,86	0,014	0,74
11	1,77	1,73	0,034	1,92

A superfície de resposta e curvas de contorno geradas pelo modelo são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

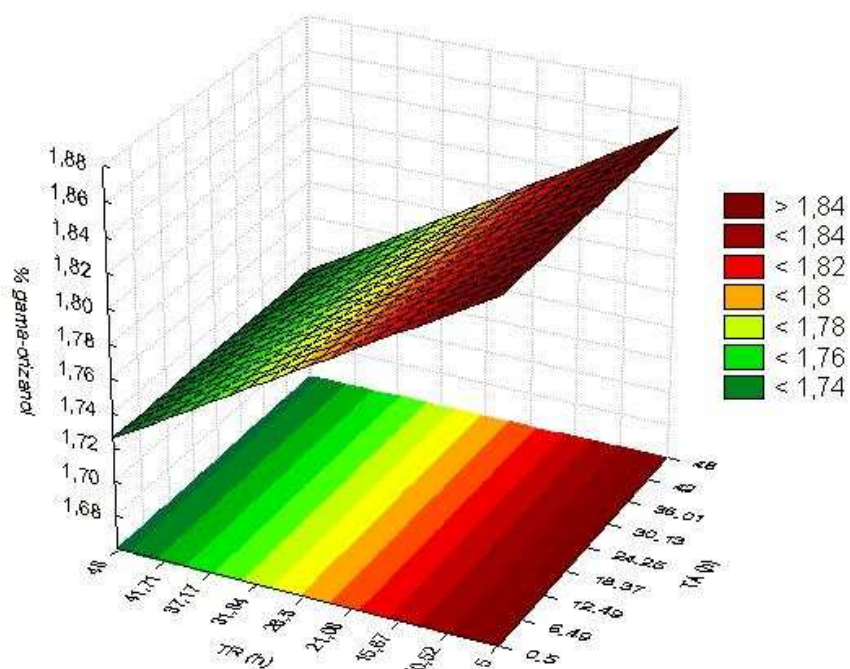


Figura 4.1- Superfície de Resposta para a porcentagem de gama-orizanol em função dos tempos de agitação e repouso

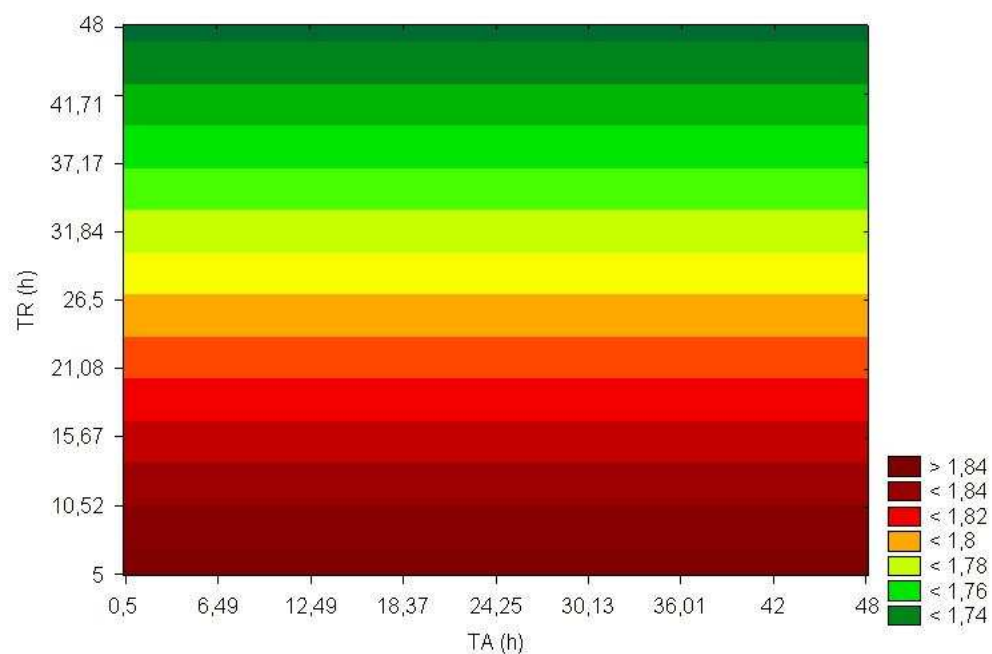


Figura 4.2 – Curvas de contorno para a porcentagem de gama-orizanol em função dos tempos de agitação e repouso

Através dos dados apresentados, nas Figuras 4.1 e 4.2, pode-se inferir que a solubilidade do nutracêutico varia muito pouco com o aumento do tempo de repouso e que os efeitos do tempo de agitação e interações entre os tempos de agitação e repouso são não-significativos.

Pode-se observar ainda, na Tabela 4.6, que a porcentagem de gama-orizanol, a 95% de confiança, varia de 1,77 a 1,81%, ou seja, esta variação é compatível com as incertezas experimentais associadas aos valores de solubilidade (vide desvios na Tabela 4.2). Desta forma, buscou-se outra forma de analisar o efeito do tempo de repouso no equilíbrio, construindo-se a Figura 4.3, onde são mostrados os valores de porcentagem de gama-orizanol na solução como função do tempo de repouso em uma condição de tempo de agitação fixado em 24,25 horas. De fato, os dados apresentados na Figura 4.2 são os dados experimentais 5, 6, 7, 10 e 11 da Tabela 4.6.

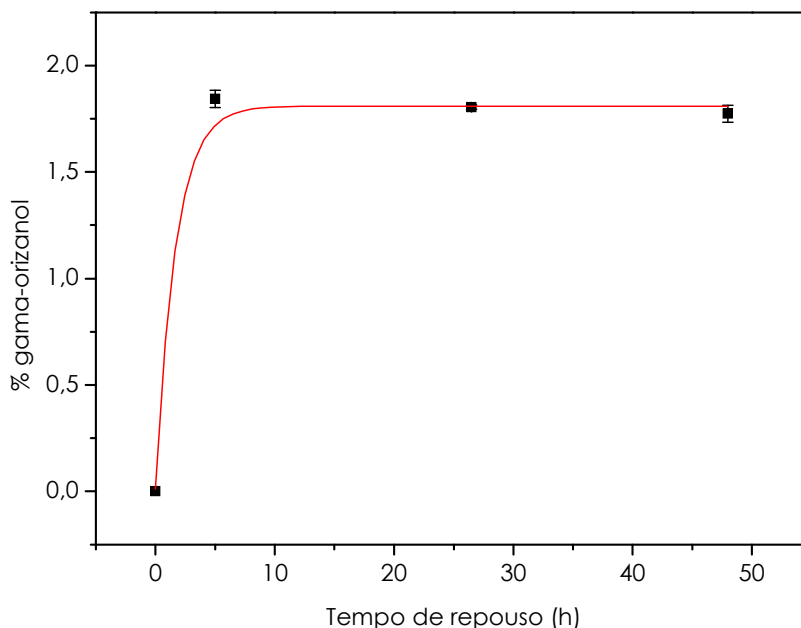


Figura 4.3— Porcentagem de gama-orizanol em função do tempo de repouso (h)

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.6 e Figura 4.3, conclui-se que o sistema atingiu o equilíbrio após 10 h de repouso. Após este

período, pode-se observar que a concentração de gama-orizanol no sobrenadante permaneceu praticamente constante, com variações restritas aos intervalos fornecidos pelos desvios padrões. Desta forma, um tempo de repouso de 24 h foi estabelecido em todos os experimentos subseqüentes para garantir o estado de equilíbrio sólido-líquido. Em relação ao tempo de agitação, foi proposta a utilização do valor mínimo utilizado no planejamento experimental realizado, ou seja, 30 minutos.

4.3 Estimativa dos Parâmetros de Volume (r_i') e Área Superficial (q_i') dos componentes dos sistemas

Os valores de r_i' e q_i' utilizados para o modelo UNIQUAC foram calculados através da equação (3.21) do item 3.6.5 e são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros r_i' e q_i' para policosanol e solventes utilizados na determinação de solubilidade

Composto	r_i'	q_i'
Gama-orizanol	25,8157	20,2080
Policosanol	20,7664	17,1619
Etanol	2,5755	2,5880
n-Propanol	3,2499	3,12800
Isopropanol	3,2491	3,124
n-Butanol	3,9243	3,668
Isobutanol	3,9235	3,664
n-amílico	4,5987	4,208
Isopentanol	4,5979	4,204
Hexanol	5,2731	4,7480
n-Hexano	4,4998	3,8560
Tolueno	3,0923	1,5680
Metiletilcetona	3,2479	2,8760

Vale ressaltar que no cálculo dos valores de r_i' e q_i' do gama-orizanol e do policosanol foram levadas em conta as composições dos compostos, de acordo com a Tabela 4.8 (item 4.4.1) e Tabela 4.31 (item 4.5.1), respectivamente.

4.4 Solubilidade do Gama-orizanol em solventes orgânicos

4.4.1 Cálculo da massa molar média do gama-orizanol

Para o cálculo da massa molar média, o gama-orizanol foi considerado como pseudo-componente, uma vez que é um composto proveniente de uma mistura de substâncias (KUMAR DAS et al., 1998; XU e GODBER, 1999). Sendo assim, foram utilizados os valores de conteúdo e composição média de gama-orizanol e esteril ferulatos de espécies de arroz cultivados na Europa, mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Conteúdo médio de gama-orizanol e de esteril ferulatos

Conteúdo de gama- orizanol (mg/100g) ^a	Proporção de Esteril Ferulatos no gama-orizanol (% molar)				
	Campesteril ferulato	Campestanil ferulato	β -Sitosteril ferulato	Cicloartenil ferulato	24-Metileno- cicloartanil ferulato
41,70	10,62	9,13	8,03	42,14	30,08

^a No arroz industrial seco (13% de água)

Fonte: Baseado em Miller e Engel (2006)

A partir da identificação dos compostos do gama-orizanol e levando-se em conta as proporções apresentadas na Tabela 4.8, a massa molar média calculada para o gama-orizanol foi de $601,20 \text{ g.mol}^{-1}$, valor próximo ao reportado por Rodrigues et al. (2004) ($602,10 \text{ g.mol}^{-1}$).

4.4.2 Obtenção do comprimento de onda característico

Para a análise de gama-orizanol, foi utilizada a metodologia descrita no item 3.4.1. A Figura 4.4 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta para uma solução de gama-orizanol em n-heptano ($42 \mu\text{g/mL}$). O comprimento de

onda característico ocorreu em um comprimento de onda médio de $314,6 \pm 2$ nm, como citado por Tsuno Co. (1995).

Uma vez determinado o comprimento de onda característico foi possível a construção de uma curva de calibração que permite o cálculo da concentração de gama-orizanol nas amostras a serem analisadas.

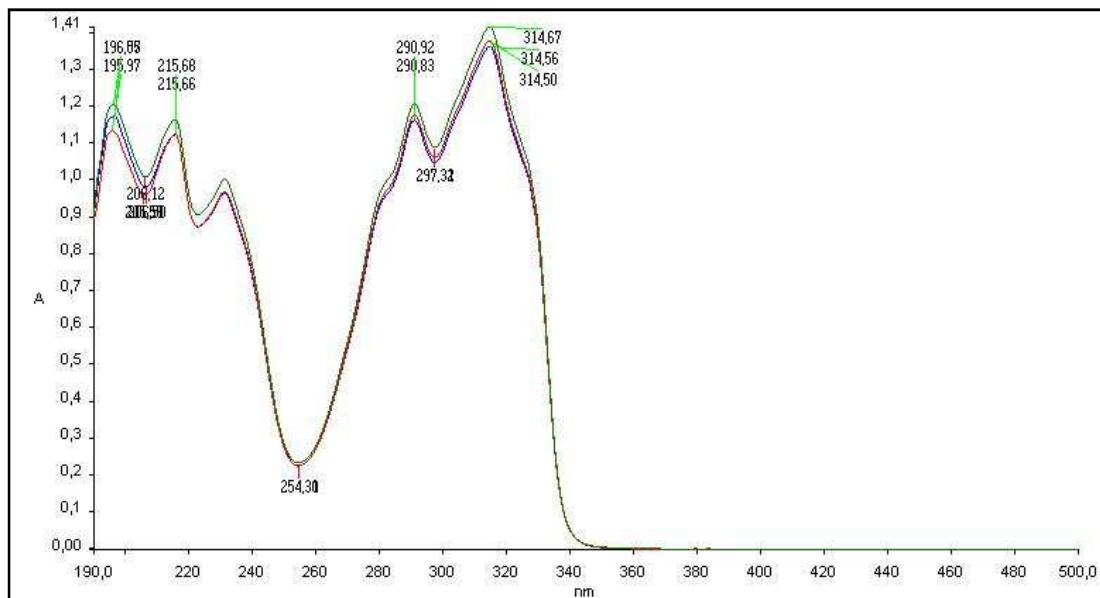


Figura 4.4- Varredura realizada em espectrofotômetro UV para uma solução de gama-orizanol e heptano.

4.4.3 Determinação da Curva de Calibração

Para a determinação da curva de calibração foi preparada uma solução estoque de aproximadamente 600 $\mu\text{g/mL}$ de gama-orizanol em heptano, permitindo que a partir desta fosse possível a obtenção de mais seis soluções variando-se o volume que era retirado da solução estoque e transferido para um balão de 5 mL. O conteúdo das soluções obtidas foi utilizado para preencher o volume da cubeta de 1 cm de caminho ótico. Realizou-se a leitura da absorbância a $314,6 \pm 2$ nm contra o branco, conforme mostra a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Soluções utilizadas na construção da curva de calibração para o gama-orizanol

Concentração nominal (µg/mL)	Volume da solução estoque (mL)	Concentração corrigida (µg/mL)	Absorbância
10	0,1	12,2164	0,3842
20	0,2	24,4230	0,7851
30	0,3	36,5284	1,1218
40	0,4	48,8353	1,5178
50	0,5	61,1557	1,9276
60	0,6	73,0890	2,2282

Após a análise das seis soluções, foi possível construir a curva de calibração, mostrada pela equação 4.2, cujo coeficiente de regressão foi de 0,9993, mostrando uma ótima correlação dos dados experimentais.

$$Y = 3,098174 \times 10^{-2} X \quad (4.2)$$

Onde:

Y= absorbância;

X= concentração em µg/mL

4.4.4 Comparação dos Métodos Gravimétrico e Espectrofotométrico na Medida de Solubilidade do gama-orizanol

A Figura 4.5 apresenta a comparação entre os métodos gravimétrico e espectrofotométrico de cinco soluções contendo 0,14; 0,33; 0,50; 0,76 e 0,89% em massa de gama-orizanol em etanol anidro.

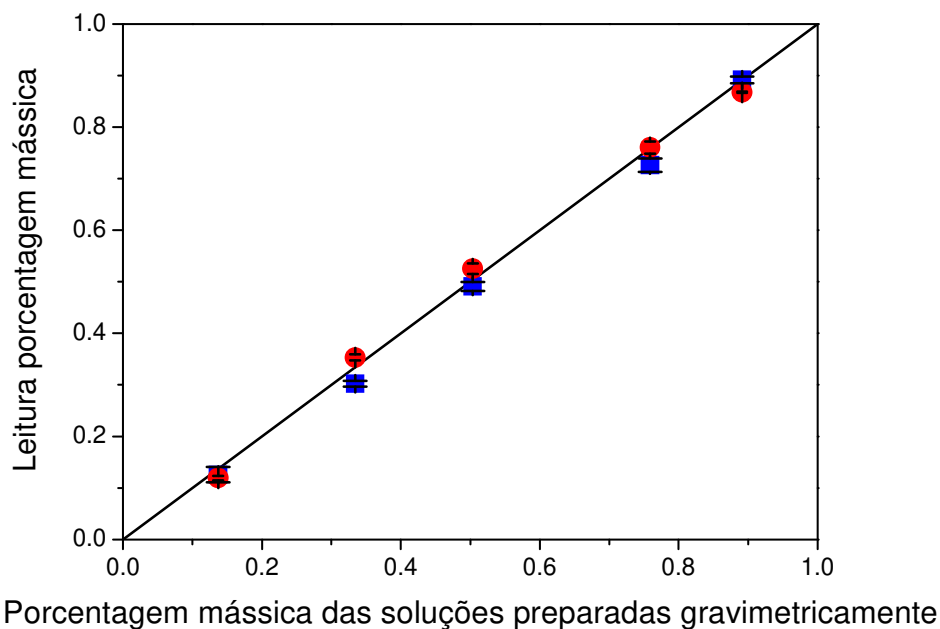


Figura 4.5- Comparação entre os métodos gravimétrico e espectrofotométrico na determinação da concentração de gama-orizanol: (■) análise pelo método gravimétrico; (●) análise pelo método espectrofotométrico.

A Figura 4.5 permite inferir que tanto o método gravimétrico quanto o espectrofotométrico são capazes de determinar a concentração de gama-orizanol presente na solução. Foram calculados os desvios relativos entre o valor nominal e o determinado através de cada método de análise, obtendo-se os valores médios de 5,18% para o método gravimétrico e de 5,30% para o espectrofotométrico. De maneira geral, as análises foram realizadas pelo método espectrofotométrico, mas no caso dos dados que apresentaram maior solubilidade, optou-se pela utilização do método gravimétrico, uma vez que o método espectrofotométrico apresentou maiores desvios devido às sucessivas diluições.

4.4.5 Estimativa da Temperatura e Entalpia de Fusão pelo Método de Contribuição de Grupos

Para a determinação da temperatura e da entalpia de fusão, o gama-orizanol foi submetido à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foram então, obtidos os termogramas apresentados na Figura 4.6

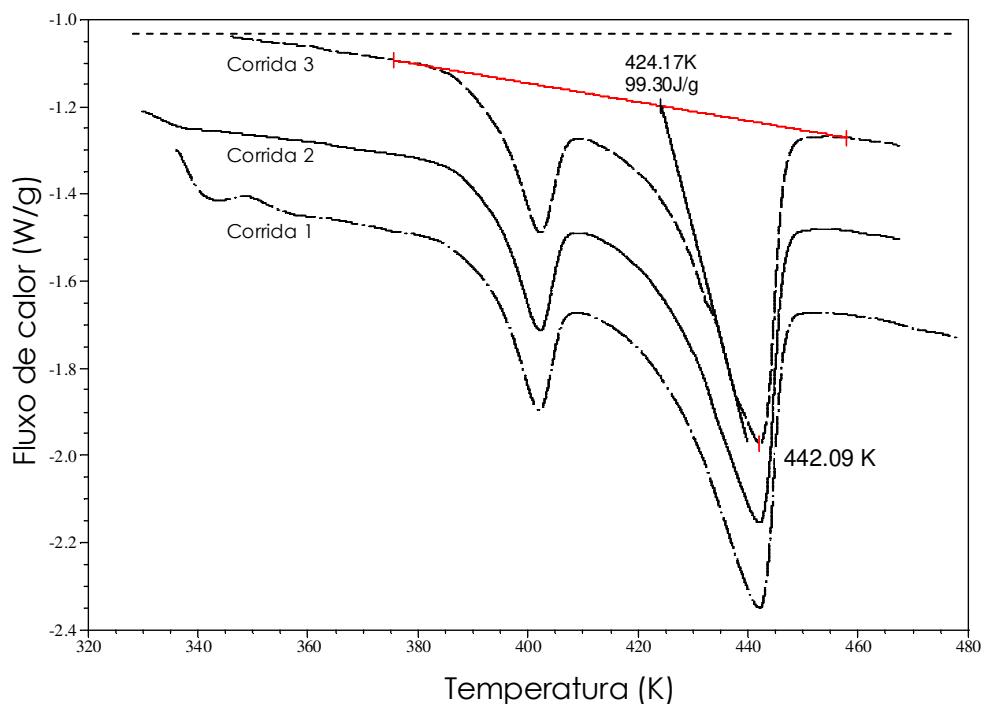


Figura 4.6- Termogramas do gama-orizanol sob uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

Porém, o termograma apresentado (Figura 4.6) não fornece valores confiáveis de temperatura e entalpia de fusão devido ao desvio significativo da curva que representa o evento térmico ocorrido na amostra (linha sólida) da linha base (tracejada). Normalmente, como ocorre no termograma de ácidos graxos (Costa et al., 2007a, Costa et. al., 2007b) a curva que representa o evento térmico volta ou pelo menos se aproxima muito da linha base ao final do mesmo. No caso do gama-orizanol, o comportamento considerado normal não foi o observado.

Para tentar explicar esse comportamento da linha base obtido na análise do DSC, o gama-orizanol foi submetido à análise termogravimétrica, uma

vez que uma explicação plausível seria a perda de massa do composto durante o aquecimento da amostra. Porém, os resultados apresentados no Anexo A, mostraram incoerência com esta hipótese, uma vez que o gama-orizanol apresentou ganho de massa, embora muito pequeno, durante o seu aquecimento. Estes resultados mostraram que é necessário um estudo aprofundado para obtenção experimental das propriedades térmicas do gama-orizanol utilizando o DSC e portanto, foram analisadas outras possibilidades para obter-se uma estimativa da temperatura e entalpia de fusão do gama-orizanol, como é o caso da utilização de uma metodologia de contribuição de grupos.

Seguindo a metodologia de Marrero e Gani (2001), utilizaram os grupos de primeira a terceira ordem, uma vez que as moléculas do gama-orizanol apresentam estrutura complexa.

Assim como no cálculo da massa molar média do gama-orizanol, foram utilizados as proporções dos principais esteril ferulatos que compõem o gama-orizanol, segundo Miller e Engel (2006), conforme mostrado na Tabela 4.8 do item 4.4.1. Para estimar a entalpia e temperatura de fusão do gama-orizanol, realizou-se a separação destes compostos majoritários, cujas estruturas são mostradas nas Figuras 4.7 a 4.11, em grupos de primeira, segunda e terceira ordens, conforme mostram as Tabelas 4.10 a 4.14.

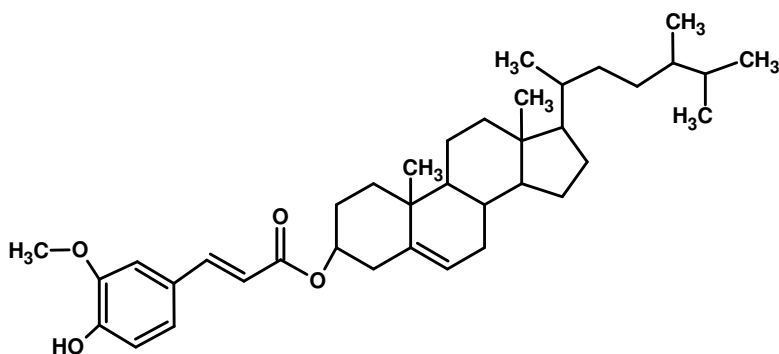


Figura 4.7- Estrutura Química do Campesteril ferulato

Tabela 4.10- Grupos utilizados na descrição da estrutura do campesteril ferulato (C₃₈H₅₆O₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).

Grupos de primeira ordem	Ocorrências	Contribuição	
		T _{fus}	H _{fus}
Primeira ordem			
aCOH	1	5,1473	8,427
aCO	1	1,3045	-0,118
CH ₃	7	0,6953	1,66
aCH	3	0,586	1,948
aC CH=CH	1	1,7744	8,274
COO	1	1,5038	10,573
C (cíclico)	3	0,1695	-0,921
CH ₂ (cíclico)	8	0,5699	1,069
CH(cíclico)	6	0,0335	2,511
CH ₂	2	0,2515	2,639
CH	3	-0,373	0,134
Segunda ordem			
(CH ₃) ₂ CH	1	0,1175	0,396
CHcíclico-CH	1	-0,3548	2,421
CHcíclico-OOC	1	-0,4666	-
Ccíclico-CH ₃	2	0,1737	-1,237
AROMRINGSs1s2s4	1	-0,3689	-0,302
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	1	0,239	-1,766
Terceira ordem			
CH em mais de um anel	3	0,6647	0,223
C em mais de um anel	3	0,0792	-
Estimativa		459,2K	64,06 KJ/mol

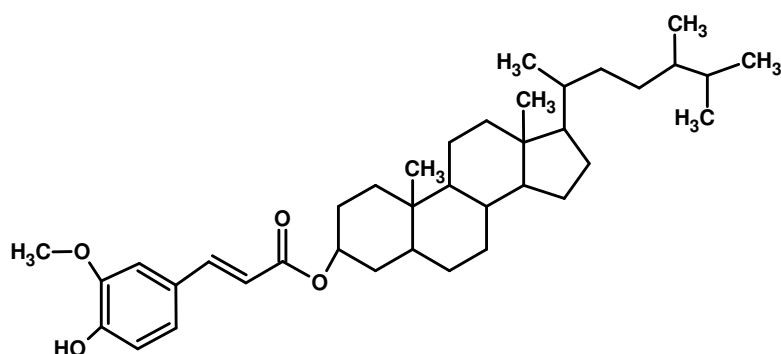


Figura 4.8 - Estrutura Química do Campestanil ferulato

Tabela 4.11 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do campestanil ferulato (C₃₈H₅₈O₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).

Grupos	Ocorrências	Contribuição	
		T _{fus}	H _{fus}
Primeira ordem			
aCOH	1	5,1473	8,427
aCO	1	1,3045	-0,118
CH ₃	7	0,6953	1,66
aCH	3	0,586	1,948
aC CH=CH	1	1,7744	8,274
COO	1	1,5038	10,573
C (cíclico)	2	0,1695	-0,921
CH ₂ (cíclico)	9	0,5699	1,069
CH(cíclico)	6	0,0335	2,511
CH ₂	2	0,2515	2,639
CH	3	-0,373	0,134
Segunda ordem			
(CH ₃) ₂ CH	1	0,1175	0,396
CHcíclico-CH	1	-0,3548	2,421
CHcíclico-OOC	1	-0,4666	-
Ccíclico-CH ₃	2	0,1737	-1,237
AROMRINGSs1s2s4	1	-0,3689	-0,302
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	1	0,239	-1,766
Terceira ordem			
CH em mais de um anel	4	0,6647	0,223
C em mais de um anel	2	0,0792	-
Estimativa		465,5K	71,27 KJ/mol

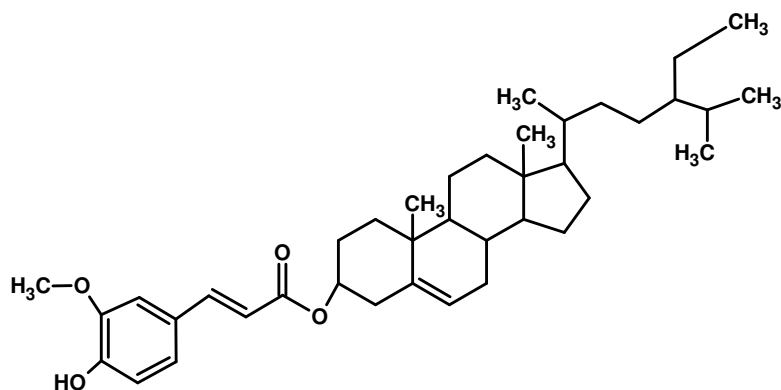


Figura 4.9 - Estrutura Química do β-Sitosteril ferulato

Tabela 4.12 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do β -Sitosteril ferulato (C₃₉H₅₈O₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).

Grupos de primeira ordem	Ocorrências	Contribuição	
		T _{fus}	H _{fus}
Primeira ordem			
aCOH	1	5,1473	8,427
aCO	1	1,3045	-0,118
CH ₃	7	0,6953	1,66
aCH	3	0,586	1,948
aC CH=CH	1	1,7744	8,274
COO	1	1,5038	10,573
C (cíclico)	3	0,1695	-0,921
CH ₂ (cíclico)	8	0,5699	1,069
CH(cíclico)	6	0,0335	2,511
CH ₂	3	0,2515	2,639
CH	3	-0,373	0,134
Segunda ordem			
(CH ₃) ₂ CH	1	0,1175	0,396
CHcíclico-CH	1	-0,3548	2,421
CHcíclico-OOC	1	-0,4666	
Ccíclico-CH ₃	2	0,1737	-1,237
AROMRINGSs1s2s4	1	-0,3689	-0,302
Terceira ordem			
CH em mais de um anel	3	0,6647	0,223
C em mais de um anel	3	0,0792	
Estimativa		460,8K	71,70 KJ/mol

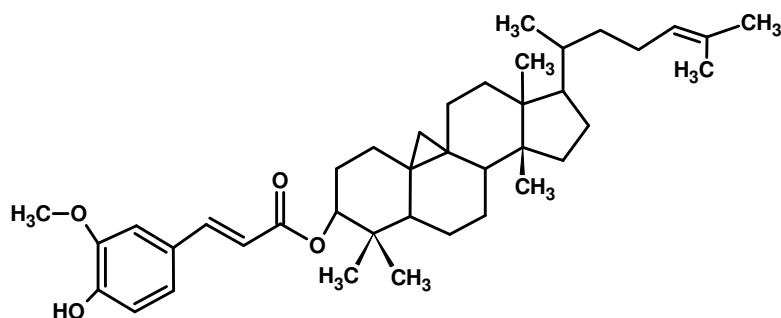


Figura 4.10 - Estrutura Química do Cicloartenil ferulato

Tabela 4.13 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do cicloartenil ferulato ($C_{40}H_{58}O_4$) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).

Grupos de primeira ordem	Ocorrências	Contribuição	
		T _{fus}	H _{fus}
Primeira ordem			
aCOH	1	5,1473	8,427
aCO	1	1,3045	-0,118
CH ₃	8	0,6953	1,66
aCH	3	0,586	1,948
aC CH=CH	1	1,7744	8,274
COO	1	1,5038	10,573
C (cíclico)	5	0,1695	-0,921
CH ₂ (cíclico)	9	0,5699	1,069
CH(cíclico)	4	0,0335	2,511
CH ₂	2	0,2515	2,639
CH	1	-0,373	0,134
CH=C	1	0,1732	3,032
Segunda ordem			
CHcíclico-CH	1	-0,3548	2,421
CHcíclico-OOC	1	-0,4666	-
Ccíclico-CH ₃	4	0,1737	-1,237
AROMRINGSs1s2s4	1	-0,3689	-0,302
CH ₃ -CHm=CHn *	2	0,0524	0,07
Terceira ordem			
CH em mais de um anel	2	0,6647	0,223
C em mais de um anel	4	0,0792	-
Estimativa		473,0K	64,74 KJ/mol

* m, n de 0 a 2

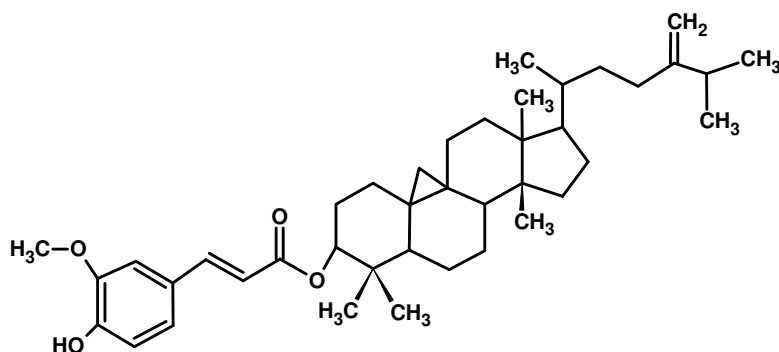


Figura 4.11 - Estrutura Química do 24-metilenocicloartanil ferulato

Tabela 4.14 - Grupos utilizados na descrição da estrutura do 24-metilenocicloartanil ferulato (C₄₁H₆₀O₄) segundo metodologia de Marrero e Gani (2001).

Grupos de primeira ordem	Ocorrências	Contribuição	
		T _{fus}	H _{fus}
Primeira ordem			
aCOH	1	5,1473	8,427
aCO	1	1,3045	-0,118
CH ₃	8	0,6953	1,66
aCH	3	0,586	1,948
aC CH=CH	1	1,7744	8,274
COO	1	1,5038	10,573
C (cíclico)	5	0,1695	-0,921
CH ₂ (cíclico)	9	0,5699	1,069
CH(cíclico)	4	0,0335	2,511
CH ₂	2	0,2515	2,639
CH	2	-0,373	0,134
CH ₂ =C	1	0,7662	2,451
Segunda ordem			
(CH ₃) ₂ CH	1	0,1175	0,396
CHcíclico-CH	1	-0,3548	2,421
CHcíclico-OOC	1	-0,4666	
Ccíclico-CH ₃	4	0,1737	-1,237
AROMRINGSs1s2s4	1	-0,3689	-0,302
CH ₂ -CHm=CHn *	1	-0,1077	-0,632
Terceira ordem			
CH em mais de um anel			
anel	2	0,6647	0,223
C em mais de um anel	4	0,0792	-
Estimativa		474,3K	64,54 KJ/mol

*m,n de 0 a 2

Após a divisão da estrutura dos compostos utilizando-se os grupos propostos por Marrero e Gani (2001), utilizou-se o modelo que apresenta a seguinte forma genérica:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + \sum_j M_j D_j + \sum_k O_k E_k \quad (4.3)$$

Na equação 4.3, C_i corresponde à contribuição do grupo de primeira ordem do tipo i que ocorre N_i vezes, D_j a contribuição do grupo de segunda ordem do tipo j que ocorre M_j vezes e E_k a contribuição do grupo de terceira ordem do

tipo k que ocorre O_k vezes no composto. Sendo assim, no caso da estimativa da temperatura (T_{fus}) e entalpia (H_{fus}) de fusão, foram utilizadas as equações 4.4 e 4.5, respectivamente, levando-se em conta a proporção de cada um dos componentes majoritários em fração molar (Tabela 4.8 do item 4.4.1).

$$T_{fus} = \ln \left(\sum_i N_i T_{fus1i} + \sum_j M_j T_{fus2j} + \sum_k O_k T_{fus3k} \right) \times 147,45 \quad (4.4)$$

$$H_{fus} = \sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k} - 2,806 \quad (4.5)$$

O gama-orizanol apresentou valores estimados de temperatura de fusão de 470,4 K e de entalpia de fusão de 66,29 KJ/mol. Em relação à entalpia de fusão, infelizmente não são reportados dados na literatura; entretanto, em relação à temperatura de fusão pode-se comparar o valor estimado pela contribuição de grupos ao dado experimental reportado por Kumar Das et al. (1998) (faixa de fusão do gama-orizanol = 405,2-408,2 K). Nota-se que o dado estimado é superior tanto ao dado da literatura (desvio relativo = 15,66%) quanto ao dado obtido experimentalmente pelo DSC (442,09 K). Este cenário leva a crer que a metodologia de contribuição de grupos empregada para a molécula de gama-orizanol não apresentou um resultado aceitável, uma vez que o termograma apresentado na Figura 4.6 mostra que após o segundo pico, ou seja, após o evento térmico de maior importância, não há indícios da ocorrência de novos eventos térmicos, o que indica que provavelmente, o valor obtido usando a metodologia de contribuição de grupos foi superestimado.

Comparativamente, o dado experimental reportado por Kumar Das et al. (1998) apresentou-se inferior tanto com relação ao valor estimado por contribuição de grupos como para o obtido utilizando a técnica de DSC (Figura 4.6), porém o dado da literatura mostra coerência com relação ao primeiro pico apresentado no termograma. Como a técnica usada pelos autores foi a observação visual, é provável que na faixa entre 405 e 408 K eles tenham observado o início do processo de fusão, o que passa a ser coerente com o resultado do DSC.

Mesmo frente a estas possibilidades, optou-se por utilizar o valor de temperatura de fusão reportado por Kumar Das et al. (1998). Em relação ao valor de entalpia de fusão, não existem dados na literatura, sendo adotado o valor obtido pelo método de contribuição de grupos.

4.4.6 Dados de equilíbrio contendo gama-orizanol e solventes orgânicos

A Tabela 4.15 apresenta os dados de solubilidade do gama-orizanol nos solventes orgânicos utilizados, em oito diferentes temperaturas para o hexano, e em cinco temperaturas para os demais solventes, incluindo um sistema contendo uma mistura de solventes na razão 1:1, em massa, dos solventes hexano e hexanol.

Tabela 4.15 - Dados de solubilidade contendo gama-orizanol

Solvente	Temperatura (K)	S (% mássica) ^a	desvio	CV (%) ^b	%molar ^c
etanol anidro	283,2	0,771	0,011	1,43	0,05936
	293,2	1,089	0,012	1,09	0,08403
	303,2	1,926	0,020	1,04	0,14992
	313,2	2,551	0,003	0,13	0,19994
	323,2	3,655	0,019	0,53	0,28954
etanol azeotrópico	283,2	0,398	0,008	2,00	0,03054
	293,2	0,573	0,007	1,14	0,04412
	303,2	0,969	0,004	0,42	0,07481
	313,2	1,469	0,013	0,90	0,11394
	323,2	2,162	0,021	0,95	0,16876
n-propanol	283,2	0,951	0,006	0,66	0,09576
	293,2	1,536	0,015	0,98	0,15570
	303,2	2,225	0,018	0,79	0,22659
	313,2	3,733	0,015	0,40	0,38572
	323,2	5,549	0,028	0,50	0,58364
isopropanol	283,2	1,405	0,014	1,03	0,14221
	293,2	1,925	0,006	0,32	0,19550
	303,2	3,209	0,027	0,85	0,33005
	313,2	5,390	0,039	0,72	0,56565
	323,2	7,150	0,067	0,93	0,76325
n-butanol	283,2	1,681	0,006	0,33	0,21002
	293,2	2,529	0,041	1,61	0,31849
	303,2	3,752	0,013	0,34	0,47780
	313,2	5,773	0,046	0,80	0,74807
	323,2	8,224	0,023	0,28	1,09132

Tabela 4.15 - Dados de solubilidade contendo Gama-orizanol (continuação)

Solvente	Temperatura (K)	S (% mássica) ^a	desvio	CV (%) ^b	%molar ^c
isobutanol	283,2	1,333	0,018	1,34	0,16613
	293,2	2,096	0,017	0,83	0,26268
	303,2	3,558	0,024	0,66	0,45190
	313,2	5,030	0,096	1,91	0,64801
	323,2	7,674	0,105	1,36	1,01454
álcool amílico	283,2	3,789	0,006	0,71	0,57321
	293,2	4,953	0,007	0,61	0,68511
	303,2	6,612	0,010	0,17	1,02576
	313,2	9,227	0,015	0,14	1,46646
	323,2	13,922	0,023	0,15	2,31321
álcool isoamílico	283,2	2,097	0,001	0,04	0,31256
	293,2	3,050	0,069	2,27	0,46604
	303,2	4,630	0,016	0,34	0,70601
	313,2	7,236	0,055	0,76	1,13035
	323,2	11,395	0,040	0,35	1,84797
n-hexanol	283,2	4,261	0,030	0,70	0,75012
	293,2	5,812	0,020	0,35	1,03660
	303,2	7,976	0,013	0,16	1,44901
	313,2	11,755	0,066	0,57	2,21066
	323,2	15,191	0,163	1,07	2,94833
Metiletilcetona	283,2	26,728	0,022	0,08	4,18587
	293,2	32,338	0,073	0,23	5,41436
	303,2	39,323	0,036	0,09	7,20060
	313,2	45,525	0,030	0,07	9,09762
	323,2	49,674	0,094	0,19	10,56763
mistura (hexanol+hexano)	283,2	8,571	0,009	0,11	1,44531
	293,2	9,887	0,033	0,34	1,68782
	303,2	12,547	0,038	0,31	2,19438
	313,2	18,053	0,030	0,17	3,33120
	323,2	24,162	0,050	0,21	4,74627
Hexano	283,2	0,491	0,004	0,85	0,07061
	288,2	0,662	0,007	1,01	0,09525
	293,2	0,809	0,008	0,97	0,11653
	298,2	1,094	0,018	1,63	0,15810
	303,2	1,536	0,010	0,65	0,22286
	313,2	2,170	0,005	0,24	0,31653
	323,2	3,332	0,034	1,02	0,49098

^a Desvio padrão $\Delta S = \frac{\sqrt{\sum (w_i - S)^2}}{n-1}$; $S = \frac{\sum w_i}{n}$ Sendo w_i a concentração de orizanol (% mássica) em cada leitura da

triplicata e n é o número de dados experimentais;

^b Coeficiente de Variância $CV(\%) = (100 \cdot \Delta S)/S$

^c % molar de gama orizanol.

A Figura 4.12 apresenta uma compilação dos resultados de solubilidade do gama-orizanol. Os resultados apresentados nesta figura permitem inferir sobre a influência da temperatura, aumento do número de carbonos do solvente e teor de água presente no etanol na solubilidade do gama-orizanol.

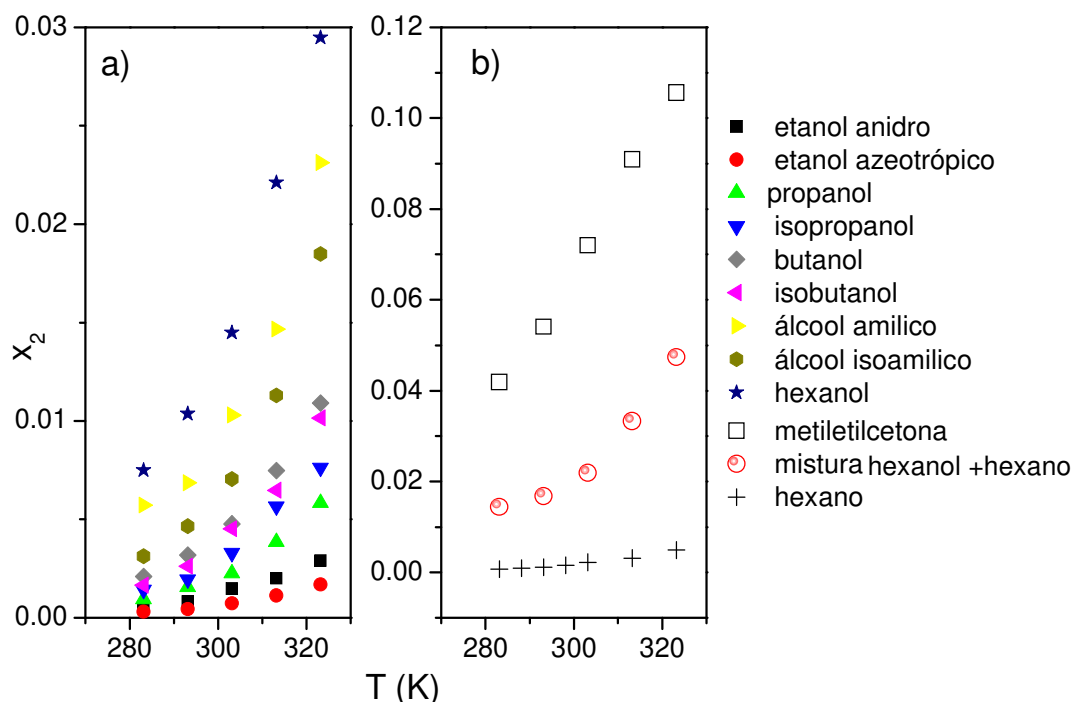


Figura 4.12 - Solubilidade do gama-orizanol em diferentes solventes: (a) alcoóis, (b) metiletilcetona, hexano e mistura (hexano-hexanol) com a mudança de temperatura.

Pode-se observar, através dos dados apresentados na Figura 4.12, que a solubilidade do gama-orizanol aumenta com a temperatura, independentemente da classe química do solvente utilizado. Por outro lado, os resultados para o etanol anidro e azeotrópico mostram que a solubilidade do gama-orizanol diminui com o aumento do teor de água presente no solvente.

A Figura 4.12 também permite observar que a solubilidade do gama-orizanol aumenta com o aumento do número de carbonos dos solventes alcoólicos, este efeito pode ser melhor observado na Figura 4.13, que mostra a

solubilidade do gama-orizanol em função do número de carbonos dos solventes alcóolicos.

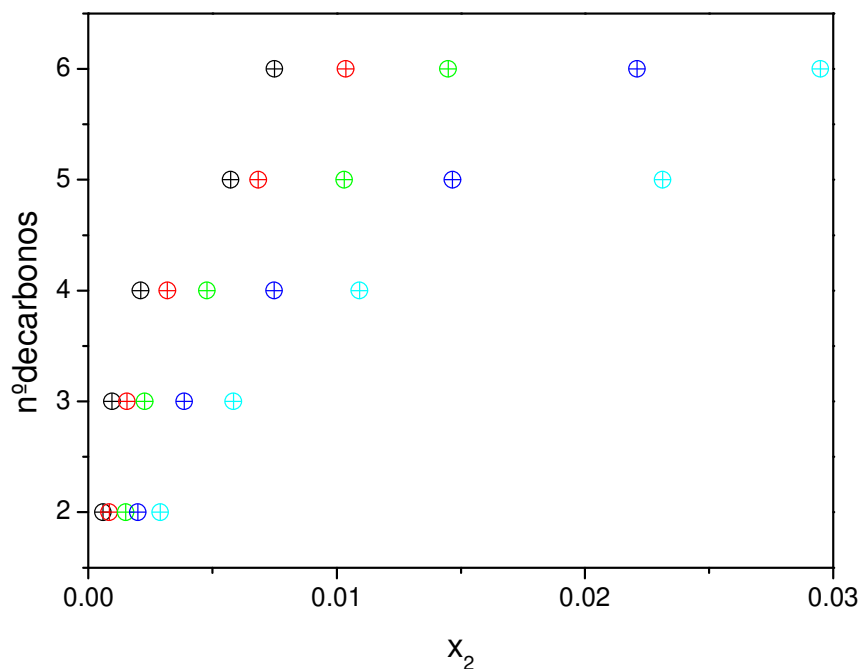


Figura 4.13 - Solubilidade do gama-orizanol em função do número de carbonos dos solventes alcóolicos: (⊕) 283.15 K, (⊕) 293.15 K, (⊕) 303.15 K, (⊕) 313.15 K, (⊕) 323.15 K.

Analisando-se a Figura 4.13, é possível observar que a solubilidade do gama-orizanol aumenta com o aumento do número de carbonos dos solventes alcóolicos e que este efeito é maximizado com o aumento da temperatura. Para analisar os efeitos da temperatura e do número de carbonos dos solventes alcóolicos foi realizado um planejamento experimental, que será abordado no item 4.4.7.

Quanto às diferentes classes químicas dos solventes, a Figura 4.12, mostra que o gama-orizanol apresentou maior solubilidade no solvente da classe cetona (metiletilcetona) do que nos alcoóis e hidrocarbonetos (hexano).

De fato, segundo Xu e Godber (1999), o gama-orizanol pode ser considerado como uma molécula de baixa polaridade, devida à presença dos álcoois triterpênicos e fitoesteróis esterificados com ácido ferúlico, apresentando

uma massa molar de aproximadamente 602 g.gmol^{-1} . Os experimentos mostraram que o composto apresenta maior solubilidade nos solventes com polaridade similar ao nutracêutico, ou seja, baixa polaridade, como no caso da cetona e dos álcoois com maiores cadeias carbônicas (hexanol, n-amílico).

Conforme a polaridade do solvente diminui, como no caso do hexano, considerado apolar, ou aumenta com a diminuição da cadeia carbônica dos álcoois, a solubilidade do gama-orizanol tende a diminuir, até chegar a um mínimo, como no caso do solvente aquoso, uma vez que a presença de água, proporciona a formação de pontes de hidrogênio, aumentando a polaridade do solvente.

A comparação das Figuras 4.12 a e b, permite verificar que o sistema contendo a mistura de solventes (hexano+hexanol) apresentou solubilidade superior à dos sistemas contendo estes solventes separadamente. Uma forma de explicar este efeito sinérgico seria a teoria de Scatchard-Hildebrand.

A teoria de Scatchard-Hildebrand leva em consideração a definição da solução regular. Para uma mistura binária, os coeficientes de atividade podem ser calculados segundo as equações 4.6 e 4.7:

$$RT\ln\gamma_1 = v_1\phi_2^2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.6)$$

$$RT\ln\gamma_2 = v_2\phi_1^2(\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (4.7)$$

Onde v se refere ao volume molar, ϕ à fração volumétrica e δ ao parâmetro de solubilidade dos componentes 1 e 2.

Segundo Prausnitz e colaboradores (1999), a teoria de Scatchard-Hildebrand prediz que a solubilidade de um sólido é máxima no solvente no qual o parâmetro de solubilidade (δ_1) é o mesmo do que o soluto líquido (δ_2); neste caso, tanto o coeficiente de atividade do soluto (γ_2), referente ao líquido subresfriado, quanto o coeficiente de atividade do solvente (γ_1) são iguais à unidade, conforme mostram as equações 4.6 e 4.7.

Similarmente, no caso de uma mistura de solventes (sistema ternário), o coeficiente de atividade do solvente misto pode ser calculado pela equação 4.8 (DOMANSKA, 1990):

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \bar{\delta})^2 \quad (4.8)$$

$$\text{Onde } \bar{\delta} = \frac{\phi_A \delta_A + \phi_B \delta_B}{\phi_A + \phi_B} \quad (4.9)$$

Assim como nas equações para sistemas binários, as equações 4.8 e 4.9, mostram que, se em uma determinada composição da mistura de solventes A e B, a diferença entre os parâmetros de solubilidade da mistura de solventes ($\bar{\delta}$) e do soluto (δ_2) tender a zero, o coeficiente de atividade do soluto e do solvente serão iguais à unidade. Nesta situação, ocorrerá um máximo de solubilidade.

Portanto, quando um soluto sólido se dissolve numa mistura de solventes cuidadosamente selecionados, um gráfico de solubilidade frente à composição do solvente (livre de soluto) deve passar por um máximo (Prausnitz et al., 1999). A Figura 4.14 mostra este tipo de gráfico para a solubilidade do gama-orizanol na temperatura de 303,2K em uma mistura de solventes hexanol+hexano.

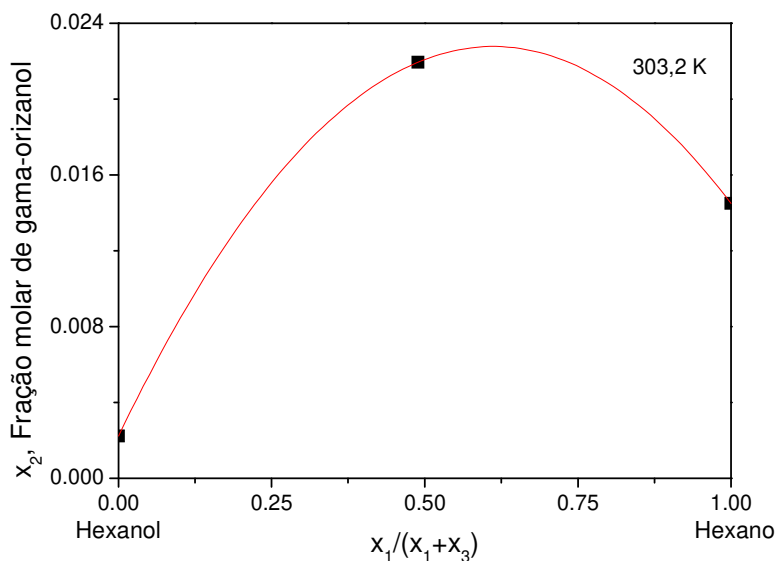


Figura 4.14 – Solubilidade do gama-orizanol numa mistura de solventes contendo hexanol e hexano

Observa-se na Figura 4.14, que a linha de tendência demonstra a existência de um ponto máximo de solubilidade, sendo que a mistura de solventes hexanol+hexano na proporção de 1:1 em massa encontra-se próxima deste

máximo. No entanto, para aplicar as equações da teoria de Scatchard-Hildebrand (4.8 e 4.9) seria necessário o cálculo dos parâmetros de solubilidade, não abordados neste estudo devido à complexidade da estrutura do gama-orizanol.

O comportamento observado, ou seja, a possibilidade de obter uma mistura de solventes que proporcione um máximo de solubilidade de gama-orizanol, pode proporcionar um óleo de farelo de arroz rico no nutracêutico, porém é necessário um estudo aprofundado com novas misturas de solventes em diferentes proporções.

4.4.7 Avaliação estatística da Solubilidade do gama-orizanol em Diferentes Solventes Orgânicos

A fim de avaliar o impacto da temperatura e do tipo de solvente na solubilidade do gama-orizanol, foi realizado um planejamento experimental Box Behnken (3²) avaliando as influências da temperatura e do tipo de solvente, com relação ao número de carbonos (etanol, n-butanol e hexanol) na solubilidade do composto nutracêutico. Os valores de temperatura e número de carbonos do solvente utilizados para realização do planejamento experimental são mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 -Valores de tempo de agitação e repouso utilizados no planejamento experimental Box Behnken (3²)

Variáveis	Descrição variáveis	-1	0	1
X1	Temperatura (K)	283,2	303,2	323,2
X2	Número de carbonos	2	4	6

A matriz utilizada no planejamento experimental e as respostas obtidas experimentalmente (logaritmo natural da composição molar de gama-orizanol) são mostradas na Tabela 4.17

Tabela 4.17 - Matriz do Box Behnken com valores codificados e respostas experimentais

Ensaíos	x1	x2	ln x	Desvio padrão
1	-1	-1	-7,429	0,01
2	-1	0	-6,166	0,01
3	-1	1	-4,893	0,03
4	0	-1	-6,503	0,02
5	0	0	-5,344	0,01
6	0	1	-4,234	0,01
7	1	-1	-5,845	0,02
8	1	0	-4,518	0,02
9	1	1	-3,524	0,16

Tabela 4.18 - Coeficientes de regressão para planejamento experimental Box Behnken utilizando variáveis independentes codificadas

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (6)	p-valor
Média	-5,38	0,03	-199,24	<0,0001
x1 (L)	1,53	0,07	23,17	<0,0001
x1 (Q)	0,04	0,06	0,62	0,58
x2 (L)	2,38	0,07	35,89	<0,0001
x2 (Q)	0,06	0,06	1,08	0,36
1L x 2L	-0,11	0,08	-1,33	0,28

Tabela 4.19 - Coeficientes de regressão da análise (variáveis independentes codificadas) para o planejamento experimental Box Behnken

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (6)	p-valor
Média	-5,38	0,03	-193,96	<0,0001
x1 (L)	1,53	0,07	22,56	<0,0001
x2 (L)	2,38	0,07	34,93	<0,0001

Os resultados das Tabelas 4.18 e 4.19 mostram que ambos os efeitos, tanto da temperatura como do número de carbonos na molécula de solvente são significativos. A Tabela 4.20 apresenta a análise de variância (ANOVA).

Tabela 4.20 - ANOVA para planejamento experimental Box Behnken

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	11,99	2	6,00	864,62	<0,0001
Resíduos	0,04	6	0,01		
Total	12,03	8	1,50		

R²= 99.65%; F_{2; 6; 0,05} = 5,14.

Analisando-se a Tabela 4.20, verifica-se que o R² apresentou um valor de 99,65% e o F_{calc} para a regressão foi altamente significativo, portanto, considerou-se que o modelo, mostrado na equação 4.6, é capaz de descrever qualitativamente os dados experimentais.

O modelo com as variáveis codificadas que representa a solubilidade do gama-orizanol em ln x₂ (x=fração molar do gama-orizanol) em função da temperatura e do número de carbonos do solvente é representado pela equação 4.10.

$$\ln x_2 = -5,38 + 0,77 \text{ Temperatura} + 1,19 \text{ N}^\circ \text{ Carbonos} \quad (4.10)$$

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram que a maximização da solubilidade do composto nutracêutico é obtida a temperaturas elevadas e utilizando-se solventes de maior cadeia carbônica.

Com a finalidade de avaliar a capacidade preditiva do modelo foram calculados os desvios para pontos intermediários de temperatura (20 e 40°C) e de número de carbonos (propanol e pentanol), conforme mostra a Tabela 4.21.

Os baixos desvios apresentados na Tabela 4.21 mostram que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais e que pode ser utilizado para obter-se a maximização da solubilidade do gama-orizanol.

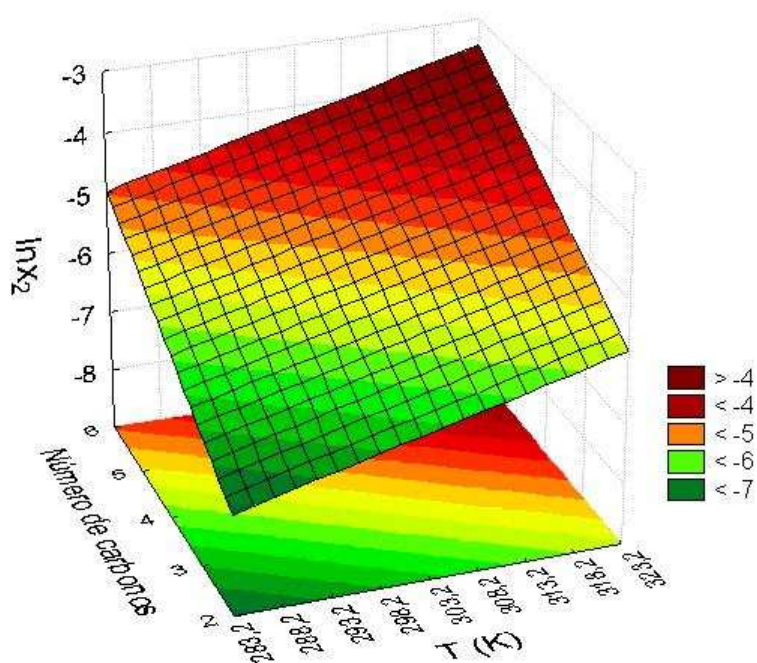


Figura 4.15 – Superfície de resposta para a solubilidade do gama-orizanol como função da temperatura e nº de carbonos

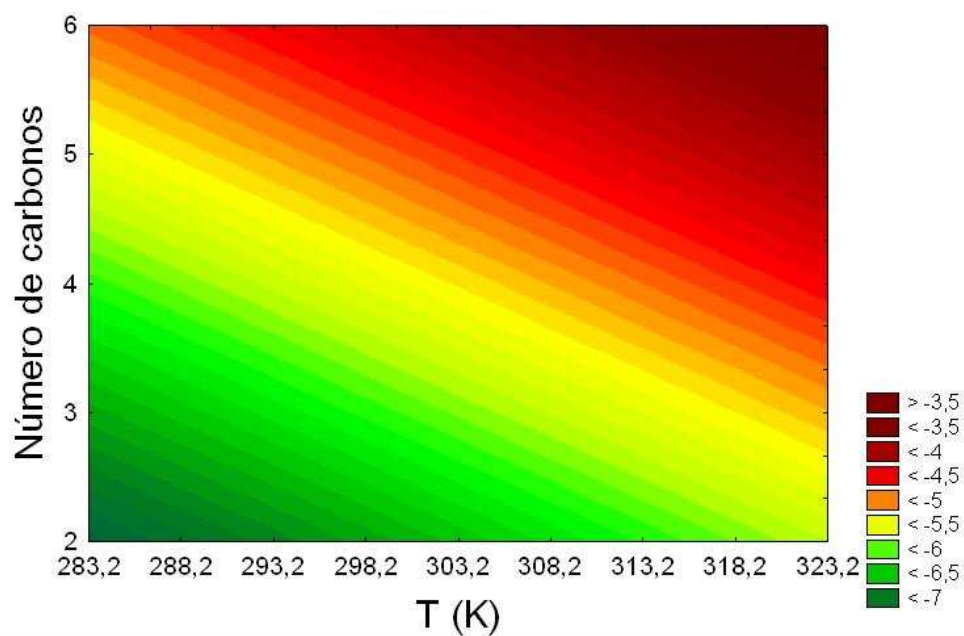


Figura 4.16 - Curvas de contorno para a solubilidade do gama-orizanol como função da temperatura e nº de carbonos

Tabela 4.21 - Valores da solubilidade de gama-orizanol experimentais, previstos pelo modelo e desvios

T (°C)	Nº carbonos	ln x	ln x previsto	Desvio absoluto	Desvio relativo (%)
10	2	-7,43	-7,34	-0,09	1,22
20	3	-6,47	-6,36	-0,10	1,61
10	4	-6,17	-6,15	-0,01	0,24
20	5	-4,87	-5,17	0,30	-6,13
10	6	-4,89	-4,96	0,07	-1,44
30	2	-6,50	-6,57	0,07	-1,06
30	4	-5,34	-5,38	0,04	-0,75
30	6	-4,23	-4,20	-0,04	0,90
50	2	-5,84	-5,80	-0,04	0,68
40	3	-5,56	-5,59	0,04	-0,66
50	4	-4,52	-4,62	0,10	-2,20
40	5	-4,22	-4,41	0,18	-4,36
50	6	-3,52	-3,43	-0,09	2,68

Valores em negrito correspondem aos valores intermediários

4.4.8 Modelagem de dados experimentais contendo gama-orizanol utilizando modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado

A Figura 4.17 apresenta os dados dos sistemas contendo gama-orizanol correlacionados pelas equações empíricas de Apelblat modificada, (LIU e FU, 2004) e pelo modelo de solubilidade não ideal (PENG et al., 2006).

Os valores dos parâmetros ajustáveis para modelo de solubilidade não ideal, o desvio (RMSD), calculado usando a equação 3.8 do item 3.6.1 e os coeficientes de determinação (R^2) são mostrados na Tabela 4.22.

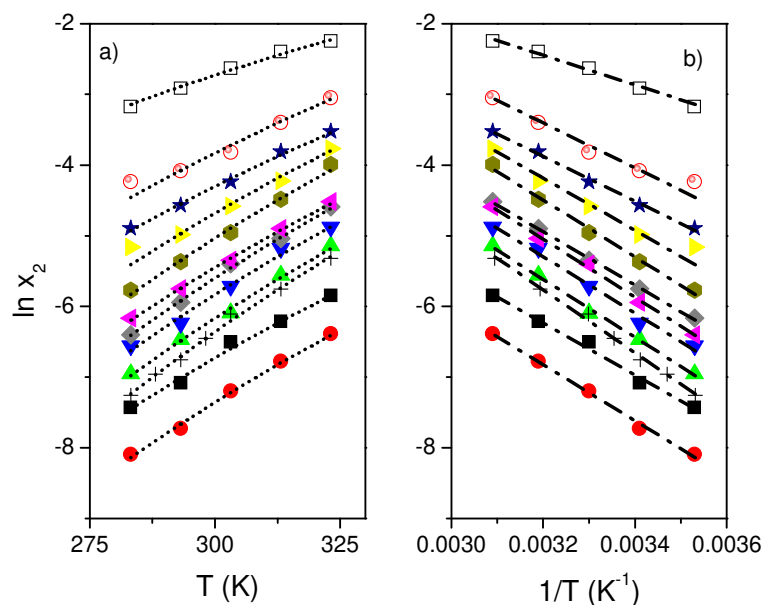


Figura 4.17 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-origanol em diferentes solventes: etanol azeotrópico (●), etanol anidro (■), hexano (+), propanol (▲), isopropanol(▼), butanol(◆), isobutanol(◆), álcool n-amílico (▲), álcool isoamílico (◆), hexanol (★), metiletilcetona (□), mistura hexano+hexanol (○) e modelagem usando equações empíricas a) (....) Apelblat modificada e b) (— ·—) Modelo de solubilidade não ideal.

Tabela 4.22 – Parâmetros pelo modelo de solubilidade não ideal para sistemas contendo gama-origanol

Sistema	Parâmetros		10 ² RMSD	R ²
	A	B		
etanol anidro	-3669,27	5,51	0,0066	0,987
etanol azeotropico	-3967,15	5,87	0,0024	0,987
n-propanol	-4107,74	7,53	0,0134	0,987
isopropanol	-4017,56	7,56	0,0246	0,986
n-butanol	-3769,98	7,12	0,0164	0,987
isobutanol	-4110,16	8,11	0,0160	0,987
álcool n-amilico	-3700,33	7,66	0,0776	0,980
álcool isoamílico	-4026,98	8,39	0,0665	0,992
n-hexanol	-3174,31	6,28	0,0585	0,987
metiletilcetona	-2097,42	4,27	0,2100	0,991
mistura (hexano+hexanol)	-3172,90	6,75	0,1740	0,980
hexano	-4455,33	8,49	0,0408	0,994

Avaliando-se a Figura 4.17b e a Tabela 4.22 é possível inferir que o cálculo da solubilidade utilizando a equação de Prausnitz mostra boa concordância com os dados experimentais, sendo este comentário confirmado pelos baixos valores de RMSD apresentados.

A Tabela 4.23 contém valores dos parâmetros ajustáveis para a equação de Apelblat modificada, valores de RMSD e os coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.23 – Parâmetros para a equação de Apelblat modificada para sistemas contendo gama-orizanoll

Solvent	Parâmetros			10^2RMSD	R^2
	A	B	C		
etanol anidro	49,66	-5680,18	-6,56	0,0063	0,9831
etanol azeotropico	-130,04	2128,59	20,26	0,0022	0,9945
n-propanol	-187,46	4648,67	29,06	0,0078	0,9959
isopropanol	-173,13	4095,32	26,93	0,0294	0,9801
n-butanol	1,53	-3838,99	1,00	0,0632	0,9960
isobutanol	-133,57	2543,04	20,97	0,0643	0,9991
álcool n-amílico	-612,36	25000,48	91,93	0,0705	0,9944
álcool isoamílico	-381,75	13515,97	58,14	0,0027	0,9999
n-hexanol	-156,67	4145,03	24,29	0,0546	0,9946
metiletilcetona	136,69	-8125,85	-19,69	0,1269	0,9948
mistura (hexano+hexanol)	-611,16	25000,56	91,86	0,0813	0,9930
hexano	146,87	-10686,27	-20,62	0,0659	0,9941

Os baixos valores de RMSD apresentados na Tabela 4.23 mostram que a equação modificada de Apelblat é capaz de descrever a dependência da solubilidade em relação à temperatura. De uma maneira geral, as duas equações são capazes de descrever os dados experimentais de solubilidade do gama-orizanol.

4.4.9 Modelagem de dados experimentais contendo gama-orizanol utilizando modelos termodinâmicos

Nas Tabelas 4.24 a 4.27 a seguir, estão apresentados, os valores dos parâmetros ajustados A_{ij} e A_{ji} dos modelos de Van Laar, Margules e UNIQUAC e A_{ij} , A_{ji} e α_{ij} para o modelo NRTL, respectivamente.

Tabela 4.24 - Parâmetros Van Laar para os sistemas contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
etanol anidro	-4,02	-6554,09
etanol azeotrópico	-1,22	463,77
n-propanol	-15,29	-12224,81
isopropanol	-31,79	-8619,24
n-butanol	-70,75	-8949,23
isobutanol	-58,10	-7439,73
n-amílico	-290,67	-10811,95
isoamílico	-195,69	-7858,41
n-hexanol	-522,56	-11334,61
metiletilcetona	-4157,08	-17915,16
(hexano-hexanol)	-1071,49	-12951,21
hexano	-10,32	-6554,08

Tabela 4.25 - Parâmetros Margules 3 sufixos para os sistemas contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
etanol anidro	966284,93	-3301,38
etanol azeotrópico	1528578,43	-1346,73
n-propanol	370833,40	-3892,48
isopropanol	281276,03	-4849,66
n-butanol	212002,57	-6006,77
isobutanol	206606,79	-5327,86
n-amílico	100928,12	-8246,75
isoamílico	98232,88	-6499,47
n-hexanol	80923,31	-9559,44
metiletilcetona	15293,31	-16377,70
(hexano-hexanol)	46350,40	-11015,82
hexano	373057,29	-3085,49

Tabela 4.26 - Parâmetros NRTL para os sistemas contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)		
	α	A_{12}	A_{21}
etanol anidro	0,1135	45761,02	-19106,32
etanol azeotrópico	0,1382	45894,96	-17116,38
n-propanol	0,1000	46654,67	-20746,17
isopropanol	0,1000	46623,82	-20853,86
n-butanol	0,1000	41896,07	-19949,21
isobutanol	0,1000	41685,91	-19845,10
n-amílico	0,1000	33261,21	-18264,21
isoamílico	0,1000	33759,30	-18188,73
n-hexanol	0,1000	29286,58	-17457,28
metiletilcetona	0,7000	-578,15	-4433,51
(hexano-hexanol)	0,1000	26161,20	-17003,12
hexano	0,1382	45848,92	-17387,58

Tabela 4.27 - Parâmetros UNIQUAC para os sistemas contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
etanol anidro	2030,59	-8176,82
etanol azeotrópico	1941,43	-7968,59
n-propanol	2045,68	-5829,63
isopropanol	2069,10	-5644,47
n-butanol	2167,97	-5428,17
isobutanol	2099,96	-5066,16
n-amílico	2284,50	-5006,94
isoamílico	2116,73	-4330,56
n-hexanol	2327,27	-4674,46
metiletilcetona	1741,22	-1931,33
(hexano-hexanol)	2269,88	-4181,52
hexano	2186,30	-8169,80

Os desvios entre as composições experimentais e calculadas de cada sistema para todos os modelos termodinâmicos foram calculados de acordo com a equação (3.25) do item 3.6.4 e são mostrados na tabela Tabela 4.28:

Tabela 4.28 - Desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas para o gama-orizanol

Solvente	ΔT			
	Van Laar	Margules	NRTL	UNIQUAC
etanol anidro	5.83	1.56	1.09	0.63
etanol azeotrópico	3.97	1.78	0.67	0.38
n-propanol	1.45	1.92	0.80	0.46
isopropanol	1.52	1.85	1.26	0.82
n-butanol	0.41	1.61	1.96	0.28
isobutanol	0.72	1.45	1.58	0.37
n-amílico	2.01	2.95	3.15	1.25
isoamílico	1.32	2.23	2.07	0.79
n-hexanol	0.97	1.58	3.17	0.55
metiletilcetona	0.95	0.74	1.08	0.99
(hexano-hexanol)	2.45	2.97	3.27	1.66
hexano	1.08	1.31	1.64	2.58

Os ajustes foram realizados considerando os sistemas compostos por gama-orizanol + solvente como um sistema pseudobinário, uma vez que predominantemente os solventes apresentaram baixo teor de água (item 4.1). São exceção a esta regra os sistemas contendo etanol anidro, que apresentou um considerável teor de água (5, 39% em massa) e o sistema contendo a mistura de solventes hexanol+hexano.

Ainda assim, os sistemas ternários contendo etanol azeotrópico e mistura hexanol+hexano, foram considerados como pseudobinários para efeito de comparação com a modelagem multicomponente apresentada posteriormente no item 4.4.10.

Os resultados foram avaliados por meio da elaboração de diagramas contendo as curvas de solubilidade. As Figuras 4.18 a 4.25 apresentam diagramas de equilíbrio sólido-líquido constituídos pelos pontos experimentais bem como as composições calculadas pelos modelos termodinâmicos.

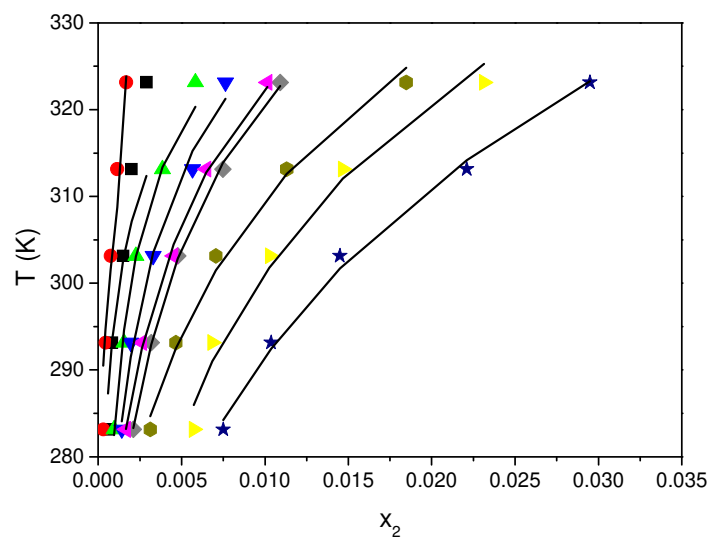


Figura 4.18 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes: etanol azeotrópico (●), etanol anidro (■), propanol (▲), isopropanol(▼), butanol(◆), isobutanol(◈), álcool n-amílico (▲), álcool isoamílico (●), hexanol (★) e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.

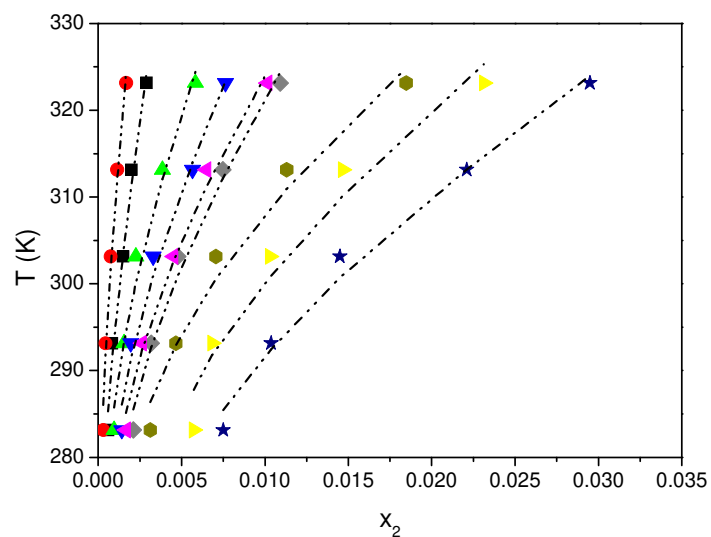


Figura 4.19 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes: etanol azeotrópico (●), etanol anidro (■), propanol (▲), isopropanol(▼), butanol(◆), isobutanol(◈), álcool n-amílico (▲), álcool isoamílico (●), hexanol (★) e modelagem termodinâmica (- · -) Margules

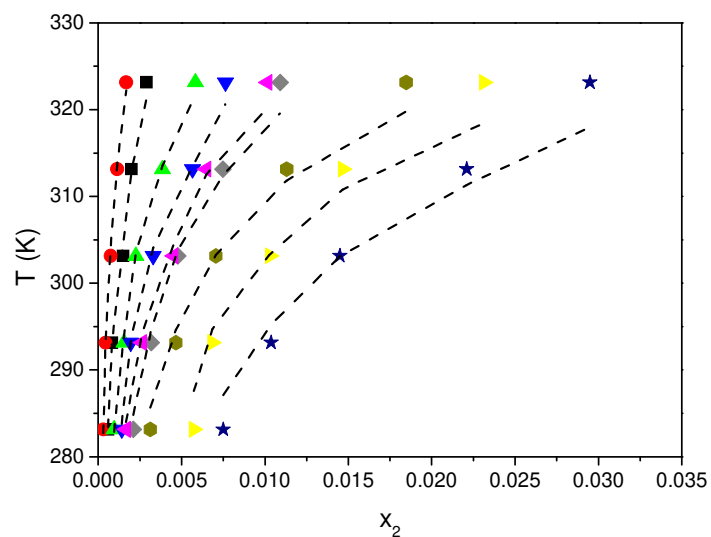


Figura 4.20 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes: etanol azeotrópico (●), etanol anidro (■), propanol (▲), isopropanol(▼), butanol(◆), isobutanol(◀), álcool n-amílico (▶), álcool isoamílico (●), hexanol (★) e modelagem termodinâmica (---) NRTL.

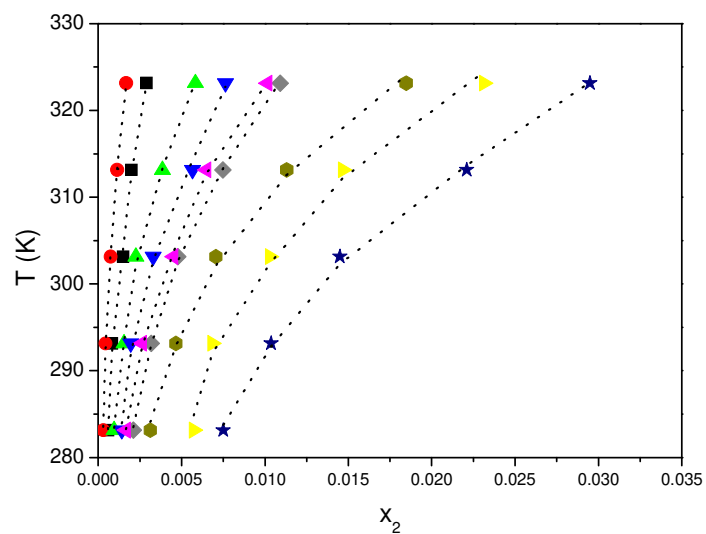


Figura 4.21 - Sistemas alcoólicos contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes: etanol azeotrópico (●), etanol anidro (■), propanol (▲), isopropanol(▼), butanol(◆), isobutanol(◀), álcool n-amílico (▶), álcool isoamílico (●), hexanol (★) e modelagem termodinâmica (···) UNIQUAC.

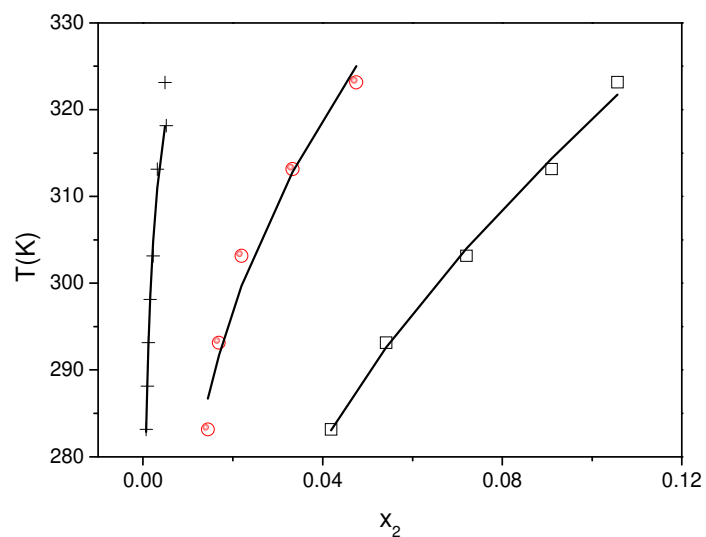


Figura 4.22 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas: hexano (+), mistura hexano+hexanol ($\odot$), metiletilcetona ($\square$) e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.

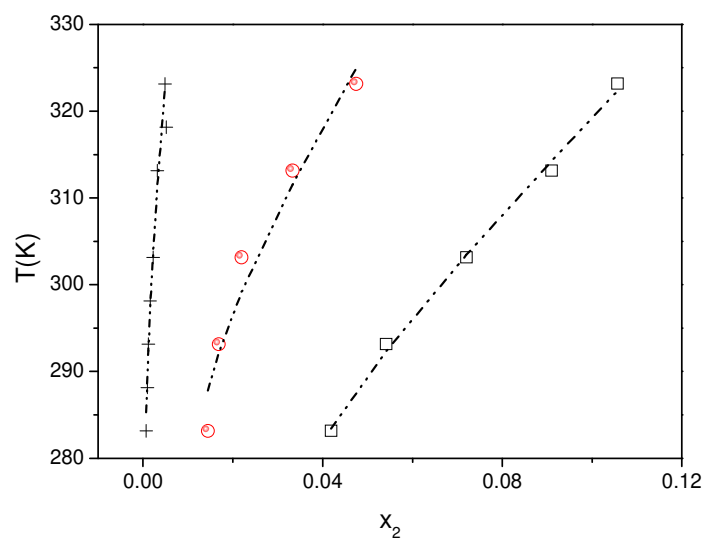


Figura 4.23 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas: hexano (+), mistura hexano+hexanol ($\odot$), metiletilcetona ($\square$) e modelagem termodinâmica (- · - ·) Margules

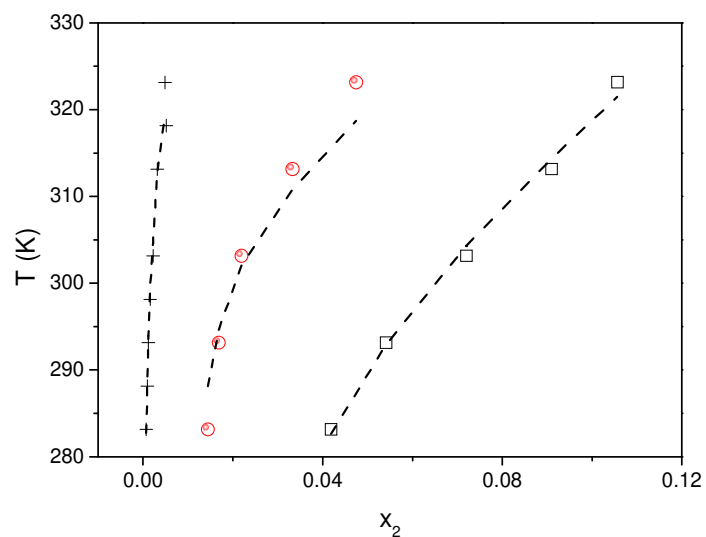


Figura 4.24 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas: hexano (+), mistura hexano+hexanol (○), metiletilcetona (□) e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.

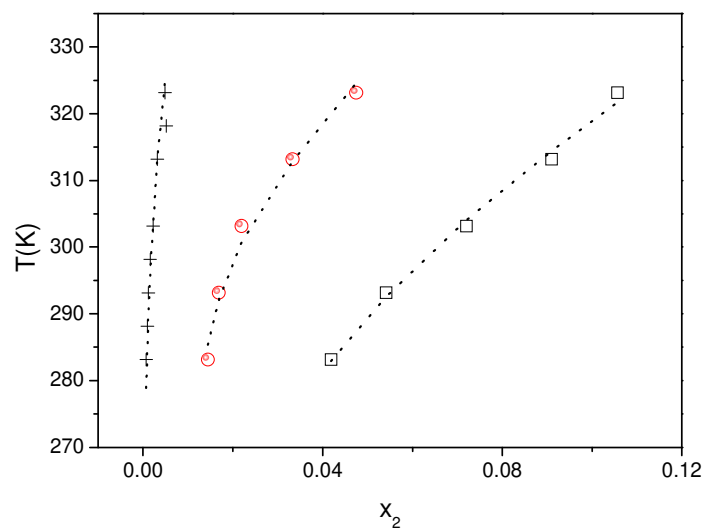


Figura 4.25 - Sistemas contendo dados experimentais de gama-orizanol em solventes de diferentes classes químicas: hexano (+), mistura hexano+hexanol (○), metiletilcetona (□) e modelagem termodinâmica (· · ·) UNIQUAC.

Com base nas Figuras 4.18 a 4.25 e análise dos desvios apresentados na Tabela 4.28 é possível inferir que alguns modelos apresentaram menores desvios e melhor ajuste aos dados experimentais, como no caso do UNIQUAC (Figura 4.21).

No caso do modelo de Van Laar (Figura 4.18), houve dificuldade em descrever os dados experimentais para os sistemas que apresentaram menor solubilidade de gama-orizanol, como no caso do etanol anidro e azeotrópico, provavelmente devido à simplicidade do modelo.

De maneira geral, os modelos termodinâmicos utilizados mostraram-se capazes de correlacionar os dados de solubilidade do gama-orizanol em diferentes solventes em função da mudança da temperatura. Contudo, a dependência da temperatura não foi abordada, portanto sugere-se, que sejam aplicadas outras metodologias de modelagem, mais refinadas, como por exemplo, a criação de um programa computacional, permitindo assim uma melhor correlação dos dados experimentais e minimização dos desvios.

4.4.10 Modelagem termodinâmica de Sistemas Ternários Contendo Gama-orizanol

No caso dos sistemas que são essencialmente ternários, além da modelagem tratando-os como sistemas pseudobinários, aplicou-se a modelagem utilizando-se o modelo NRTL multicomponente, conforme mostram as equações abaixo:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (4.11)$$

$$\text{onde: } G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4.12)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} / RT \quad (4.13)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (4.14)$$

As Tabelas 4.29 e 4.30 apresentam os parâmetros ajustáveis para o modelo NRTL dos sistemas ternários, para os sistemas contendo gama-orizanol+etanol azeotrópico e gama-orizanol+mistura (hexanol+hexano), respectivamente.

A Figura 4.26 apresenta a modelagem dos sistemas ternários contendo a modelagem multicomponente pelo modelo NRTL.

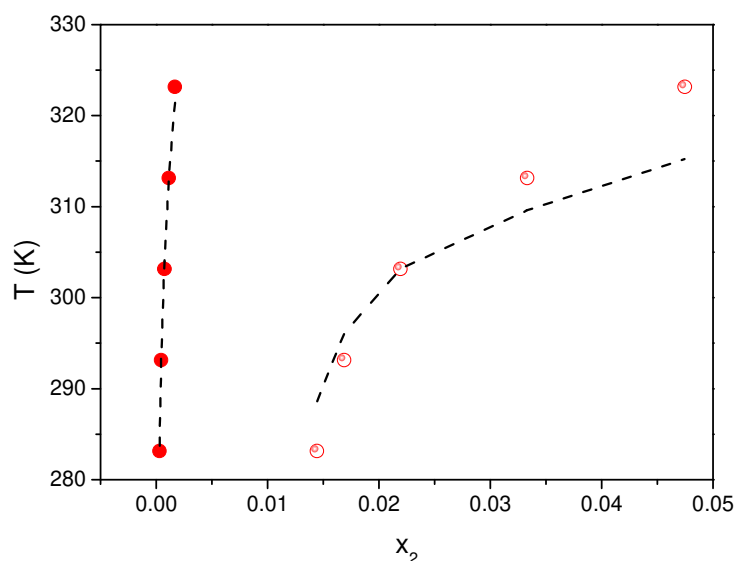


Figura 4.26 - Sistemas ternários contendo dados experimentais de gama-orizanol em diferentes solventes de diferentes classes químicas: etanol azeotrópico (●), mistura hexano+hexanol (○), e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.

Para o sistema contendo etanol azeotrópico, foram ajustados somente os parâmetros de interação água-gama-orizanol (A_{32} e A_{23}), mantendo-se fixos os parâmetros de interação para os componentes etanol-gama-orizanol (A_{12} e A_{21}) e etanol-água, (A_{13} e A_{31}), valores estes obtidos considerando o sistema como pseudobinário (Tabela 4.26) e o ajuste dos dados líquido-vapor segundo Gmehling e Onken (1981), respectivamente.

Tabela 4.29 - Parâmetros NRTL e desvios para os sistemas ternários contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)									ΔT
	α_{12}	α_{23}	α_{13}	A_{12}	A_{21}	A_{23}	A_{32}	A_{13}	A_{31}	
etanol azeotrópico	0,1135 ^a	0,3918	0,2957 ^b	45761,0 ^a	-19106,32 ^a	-7479,46	109614382,30	332,20 ^b	3350,49 ^b	0,69

^a Parâmetros mantidos fixos da Tabela 4.26

^b Parâmetros mantidos fixos, obtidos de Gmehling e Onken (1981), dados equilíbrio líquido-vapor para sistema etanol+água a 298,2K pressão de 23,75-59,01 mmHg
Sendo os componentes: (1) etanol, (2) gama-orizanol, (3) água

Tabela 4.30 - Parâmetros NRTL e desvios para os sistemas ternários contendo gama-orizanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)									ΔT
	α_{12}	α_{23}	α_{13}	A_{12}	A_{21}	A_{23}	A_{32}	A_{13}	A_{31}	
mistura (hexanol+hexano)	0,1000 ^a	0,1382 ^a	0,5733 ^b	29286,58 ^a	-17457,28 ^a	-17387,58 ^a	45848,92 ^a	-550,40	84513,33	4,86

^a Parâmetros mantidos fixos da Tabela 4.26

^b Parâmetros mantido fixo, obtido de Gmehling e Onken (1981), dados equilíbrio líquido-vapor para sistema hexanol+hexano a 303,2K pressão de 53,75-183,98 mmHg

Sendo os componentes: (1) hexanol, (2) gama-orizanol, (3) hexano

Para correlacionar o sistema contendo a mistura de solventes hexano+hexanol com a equação NRTL, inicialmente optou-se por não realizar nenhum ajuste dos parâmetros, fixando-se os parâmetros de interação: hexanol-hexano (A_{13} e A_{31}), hexanol-gama-orizanol (A_{12} e A_{21}) e hexano-gama-orizanol, (A_{31} e A_{13}); sendo o primeiro conjunto de parâmetros retirado dos dados líquido-vapor a 303,2 K, segundo Gmehling e Onken (1981) e os dois últimos conjuntos de parâmetros obtidos considerando o sistema pseudobinário (Tabela 4.26), respectivamente. Contudo, o desvio obtido entre as temperaturas experimentais e calculadas para este ajuste foi alto (em torno de 81,8).

Com o objetivo de melhorar o ajuste para o sistema contendo a mistura de solventes, procurou-se utilizar outros parâmetros reportados por Gmehling e Onken (1981) em outras temperaturas e diferentes faixas de pressão, porém o desvio permaneceu alto. O melhor ajuste foi obtido então, ajustando-se os parâmetros de interação dos componentes hexanol-hexano (A_{13} e A_{31}) e mantendo-se fixos os demais parâmetros conforme mostra a Tabela 4.30.

Analisando-se as Tabelas 4.29 e 4.30 e a Figura 4.26 pode-se inferir que o modelo NRTL multicomponente descreveu bem os dados experimentais dos sistemas ternários. Vale ressaltar que especificamente para o sistema contendo etanol azeotrópico obteve-se um desvio menor do que o mostrado anteriormente na Tabela 4.28 considerando o sistema como pseudobinário.

4.5 Solubilidade de policosanol em solventes orgânicos

4.5.1 Identificação dos componentes do policosanol

O policosanol obtido da empresa Shengtao apresenta-se como um pó branco e isento de odor. O mesmo foi caracterizado em termos de composição em alcoóis graxos primários, através de cromatografia gasosa de ésteres metílicos reduzidos, como citado no item 3.5.1.

A fim de realizar a modelagem, a massa molar do composto foi calculada. A Tabela 4.31 apresenta a identificação dos compostos presentes no policosanol.

Tabela 4.31 - Composição do policosanol (Shengtao)

	Nome	MM (g/mol) ^a	% molar	%mássica
C ₂₅ H ₅₂ O	Pentacosanol	368,68	0.83	0.75
C ₂₆ H ₅₄ O	Hexacosanol	382,71	2.28	2.12
C ₂₇ H ₅₆ O	Heptacosanol	396,73	4.42	4.27
C ₂₉ H ₆₀	Nonacosano	408,60	3.25	3.24
C ₂₈ H ₅₈ O	Octacosanol	410,76	81.84	81.88
C ₂₉ H ₆₀ O	Nonacosanol	424,79	4.17	4.32
C ₃₀ H ₆₂ O	triacontanol	438,81	3.21	3.43

^a MM=massa molar

Pode-se observar, na Tabela 4.31, que o policosanol é composto principalmente por uma mistura de alcoóis graxos primários (96,76% em massa), contendo aproximadamente 82 % em massa de octacosanol.

A partir da identificação dos compostos do policosanol, utilizando-se as composições em porcentagem molar, realizou-se o cálculo da massa molar média do policosanol, que foi de 424,16 g.mol⁻¹.

4.5.2 Adequação da metodologia gravimétrica na medida de solubilidade do policosanol

Para obtenção dos dados de solubilidade contendo policosanol foi avaliada a metodologia gravimétrica, sendo esta validada de forma similar à apresentada no item 4.4.4. Foram preparadas cinco soluções contendo 0,14; 0,24; 0,35; 0,45 e 0,61% em massa de policosanol em tolueno, uma vez que tal solvente apresentava uma solubilidade significativa segundo o fabricante de policosanol (Shengtao Botanical Co. Ltd.). A Figura 4.27 apresenta a comparação entre os valores nominais das soluções e os obtidos pelo método gravimétrico.

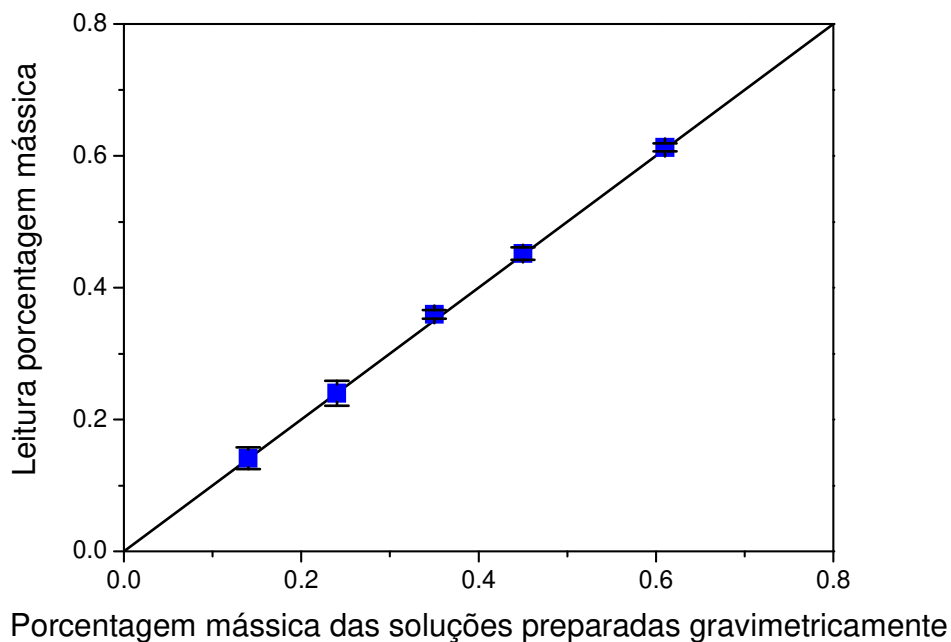


Figura 4.27 - Validação do método gravimétrico na determinação da concentração de policosanol:

(■) análise pelo método gravimétrico.

A Figura 4.27 mostra que o método gravimétrico é capaz de determinar a concentração de policosanol presente na solução, sendo o desvio médio relativo entre os valores nominais e os determinados de 0,90%. Portanto, o método gravimétrico foi utilizado na determinação dos dados de solubilidade contendo policosanol

4.5.3 Determinação experimental da Temperatura e Entalpia de Fusão do policosanol

A determinação da temperatura e entalpia de fusão experimentais do policosanol foi realizada no DSC, segundo metodologia descrita anteriormente no item 3.5.3. A análise foi realizada em triplicata e os termogramas obtidos são mostrados na Figura 4.28.

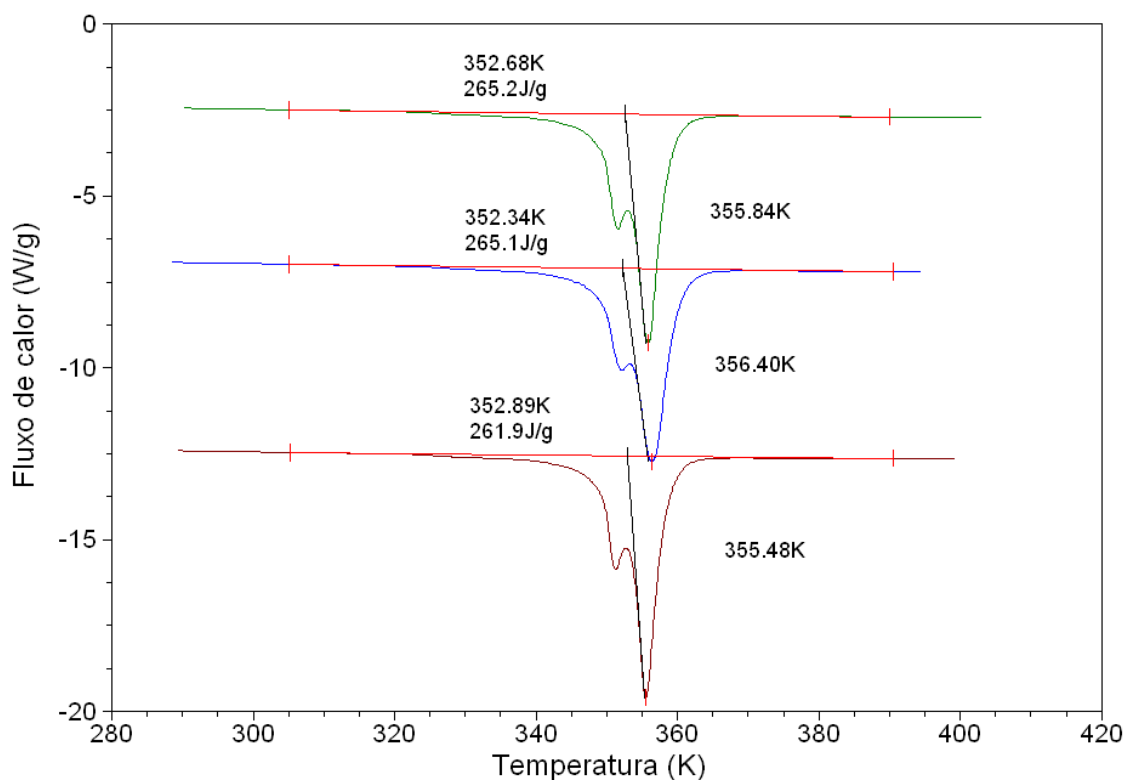


Figura 4.28 - Termogramas do gama-orizanol sob uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

A técnica de DSC gera o gráfico do fluxo de calor (termograma) que é fornecido para a amostra, em função da temperatura, como mostra a Figura 4.28. Durante a transição de fase há um aumento na quantidade de energia que é fornecida para a amostra em relação à quantidade de energia que é fornecida para a referência. Essa variação na energia da amostra é apresentada como um desvio da linha base do equipamento, como se vê na Figura 4.28. Para a obtenção das propriedades térmicas utilizaram-se critérios adotados por Costa et al., (2007a), sendo a temperatura de fusão obtida diretamente do maior pico gerado, pois considera-se este o evento térmico de maior importância durante o aquecimento da amostra, enquanto que o valor da entalpia de fusão é obtido integrando-se a área do pico. Ambos os valores são obtidos através do software Universal Analysis (TA Instruments).

Analisando-se a Figura 4.28 calcularam-se os valores médios, obtendo uma temperatura de fusão de $355,91\text{K} \pm 0,5$ e uma entalpia de fusão de $264,07 \pm 2 \text{ J/g}$ ($1,12 \times 10^5 \text{ J/mol}$) para a temperatura de fusão do policosanol.

Em relação à entalpia de fusão, infelizmente não são reportados dados na literatura; entretanto, em relação à temperatura de fusão, Martínez et al. (1999) reportou um valor de $354,55\text{K}$ para a temperatura de fusão do policosanol. Nota-se que o dado obtido é bastante próximo ao dado da literatura, apresentando um baixo desvio relativo (0,38%). Os valores de temperatura e entalpia de fusão foram então utilizados na modelagem dos dados experimentais.

4.5.4 Dados de equilíbrio contendo Policosanol e solventes orgânicos

A Tabela 4.32 apresenta os dados de solubilidade do Policosanol nos solventes orgânicos utilizados, em oito diferentes temperaturas para o hexanol, e em sete temperaturas para o tolueno e n-amílico.

A Figura 4.29 apresenta uma compilação dos resultados de solubilidade do policosanol. Pode-se verificar que a solubilidade do policosanol aumenta com o aumento da temperatura independentemente do solvente utilizado. Pode-se observar, também, que a adição de 1 carbono à cadeia dos alcoóis (n-amílico, com 5 carbonos e n-hexanol com 6 carbonos) acarreta um pequeno aumento no valor da solubilidade. A Figura 4.30 mostra em detalhe o aumento da solubilidade de policosanol em função do número de carbonos para os dois solventes alcóolicos utilizados e o aumento deste efeito com o aumento da temperatura.

Com relação à classe química, a Figura 4.29 dos solventes podemos observar que o tolueno (hidrocarboneto) apresentou maior solubilidade do que os alcoóis utilizados.

Tabela 4.32 - Dados de solubilidade contendo Policosanol

Sistema	T (K)	S (% mássica)	Desvio ^a	CV (%) ^b	% molar ^c
Policosanol+n-amílico	298,2	0.294	0.008	2,77	0.06343
	303,2	0.533	0.008	1,44	0.11476
	308,2	1.027	0.005	0,53	0.22233
	313,2	1.722	0.009	0,54	0.37465
	318,2	2.992	0.019	0,65	0.65689
	323,2	5.792	0.008	0,13	1.30196
	328,2	11.048	0.013	0,11	2.59577
Policosanol+hexanol	298,2	0.363	0.008	2,11	0.09046
	303,2	0.504	0.010	1,99	0.13000
	308,2	0.948	0.010	1,07	0.23732
	313,2	1.729	0.005	1,01	0.43576
	318,2	2.979	0.043	1,46	0.75821
	323,2	5.688	0.020	0,35	1.75537
	328,2	10.748	0.047	0,44	2.90682
Policosanol+tolueno	333,2	20.467	0.024	0,12	6.01533
	298,2	0.622	0.007	1,19	0.14020
	303,2	1.086	0.016	1,48	0.24517
	308,2	1.768	0.022	1,24	0.40222
	313,2	3.235	0.039	1,21	0.74368
	318,2	5.824	0.023	0,39	1.36783
	323,2	11.804	0.016	0,14	2.91425
	328,2	21.792	0.067	0,31	5.88255

^a Desvio padrão $\Delta S = \frac{\sqrt{\sum (w_i - S)^2}}{n-1}$; $S = \frac{\sum w_i}{n}$ Sendo w_i a concentração de orizanol (% mássica) em cada leitura da

triplicata e n é o número de dados experimentais;

^b Coeficiente de Variância $CV(\%) = (100 \cdot \Delta S)/S$

^c % molar de gama orizanol.

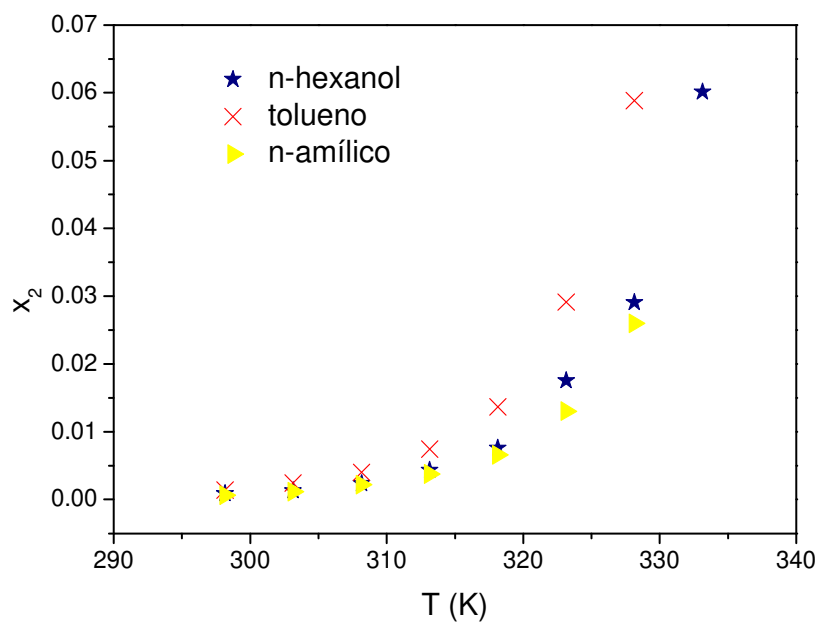


Figura 4.29 -Solubilidade do policosanol em diferentes solventes orgânicos e diferentes temperaturas

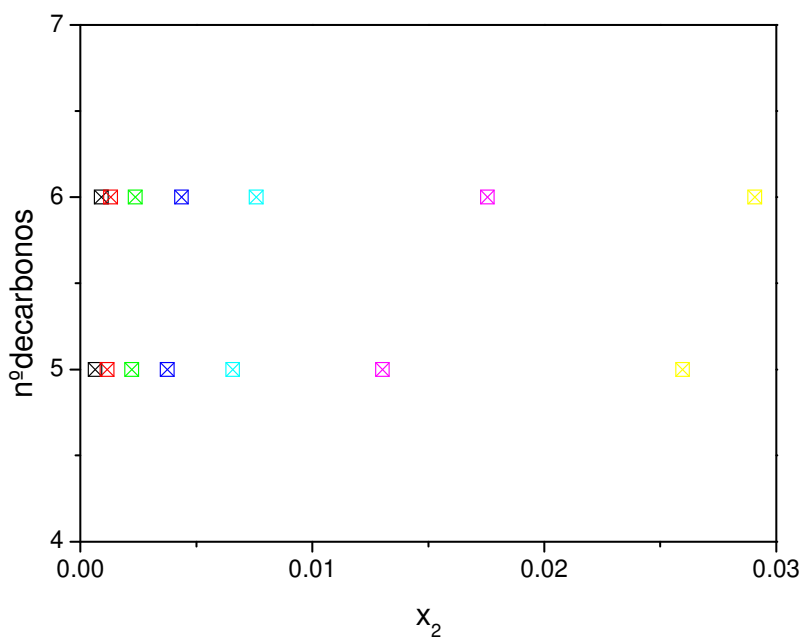


Figura 4.30 - Solubilidade do policosanol em função do número de carbonos: (⊠) 298.15 K, (⊠) 303.15 K, (⊠) 308.15 K, (⊠) 313.15 K, (⊠) 318.15 K, (⊠) 323.15 K, (⊠) 328.15 K.

4.5.5 Modelagem de dados experimentais contendo policosanol utilizando modelo de solubilidade não ideal e Apelblat modificado

A Figura 4.31 mostra os dados dos sistemas contendo Policosanol correlacionados pelas Equações empíricas de Apelblat modificado (LIU e FU, 2004) e o modelo de solubilidade não ideal (PENG et al., 2006).

Os valores dos parâmetros ajustáveis para o modelo de solubilidade não ideal, o desvio (RMSD), calculado usando a equação 3.8 do item 3.6.1 e os coeficientes de determinação (R^2) são mostrados na Tabela 4.33.

Avaliando-se a Figura 4.31b e a Tabela 4.33 é possível inferir que o cálculo da solubilidade utilizando a equação de Prausnitz apresenta boa concordância com os dados experimentais, sendo este comentário confirmado pelos baixos valores de RMSD apresentados.

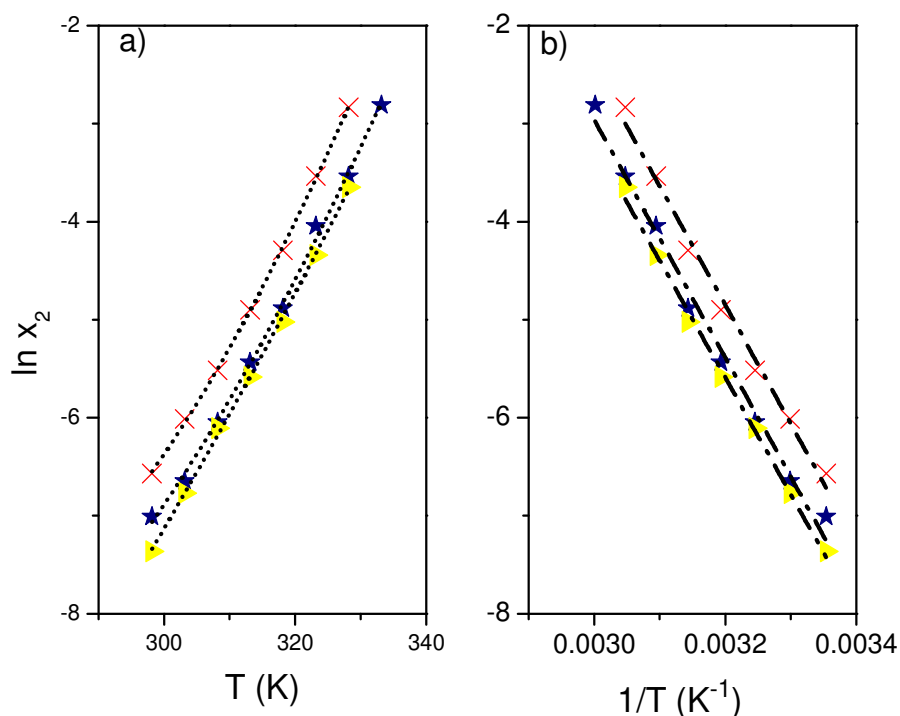


Figura 4.31 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: hexanol (★), tolueno(×), n-amílico(▶) e modelagem usando equações empíricas a) (...) Apelblat modificado e b) (– · –) Prausnitz.

Tabela 4.33 – Parâmetros para a equação Prausnitz para sistemas contendo Policosanol

Solvente	Parâmetros		10^2RMSD	R^2
	A	B		
hexanol	-12147,96	33,49	0,336	0,988
tolueno	-12123,69	33,95	0,353	0,989
n-amílico	-11923,13	32,56	0,115	0,996

A Tabela 4.34 contém valores dos parâmetros ajustáveis para a equação de Apelblat modificada, valores de RMSD e os coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 4.34 – Parâmetros para a equação de Apelblat modificada para sistemas contendo Policosanol

Solvente	Parâmetros			10^2RMSD	R^2
	A	B	C		
hexanol	-1443,23	56733,01	218,67	0,106	0,9970
tolueno	-1752,50	70677,70	264,83	0,037	0,9994
n-amílico	-892,72	30963,59	137,17	0,035	0,9984

Os baixos valores de RMSD apresentados na Tabela 4.34 mostram que a equação modificada de Apelblat é capaz de descrever a dependência da temperatura da solubilidade. De uma maneira geral, as duas equações são capazes de descrever a dependência da solubilidade do policosanol em relação à temperatura.

4.5.6 Modelagem de dados experimentais contendo policosanol utilizando modelos termodinâmicos

Nas Tabelas 4.35 a 4.38 a seguir, estão apresentados, os valores dos parâmetros ajustados A_{ij} e A_{ji} dos modelos de Van Laar, Margules e UNIQUAC e A_{ij} , A_{ji} e α_{ij} para o modelo NRTL, respectivamente.

Tabela 4.35 - Parâmetros Van Laar para os sistemas contendo policosanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
hexanol	185,78	920,40
tolueno	780,53	472,87
n-amílico	271,75	-833,94

Tabela 4.36 - Parâmetros Margules para os sistemas contendo policosanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
hexanol	1000,00	915,29
tolueno	38,26	484,50
n-amílico	1047,38	-1136,58

Tabela 4.37 - Parâmetros NRTL para os sistemas contendo policosanol

Solvente	α	Parâmetros (J/mol)	
		A_{12}	A_{21}
hexanol	0,5189	-938,39	5000,00
tolueno	0,6520	-1019,36	4035,46
n-amílico	0,7000	3945,76	-2515,73

Tabela 4.38 - Parâmetros UNIQUAC para os sistemas contendo policosanol

Solvente	Parâmetros (J/mol)	
	A_{12}	A_{21}
hexanol	629,54	-3,60
tolueno	443,76	-2,40
n-amílico	589,99	0,65

Os desvios entre as composições experimentais e calculadas de cada sistema para todos os modelos termodinâmicos foram calculados de acordo com a equação (3.25) do item 3.6.4 e são mostrados na tabela Tabela 4.39:

Tabela 4.39 - Desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas para o policosanol

Sistema	ΔT			
	Van Laar	Margules	NRTL	UNIQUAC
Policosanol+hexanol	1,44	1,33	1,15	0,57
Policosanol+tolueno	1,49	1,51	1,36	1,06
Policosanol+n-amílico	1,37	1,15	1,03	0,83

Os resultados, assim como para o gama-orizanol, foram avaliados por meio da elaboração de diagramas contendo as curvas de solubilidade. As Figuras 4.32 a 4.35 apresentam diagramas de equilíbrio sólido-líquido constituídos pelos pontos experimentais bem como as composições calculadas pelos modelos termodinâmicos.

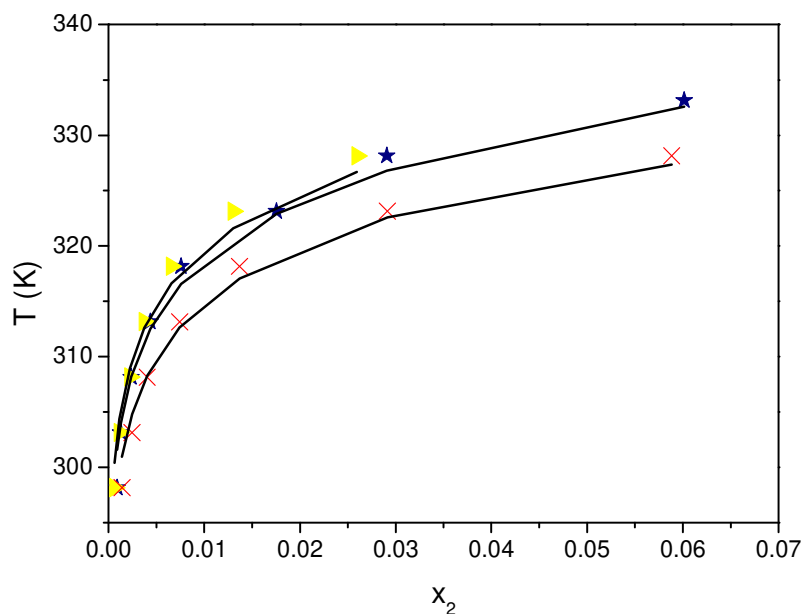


Figura 4.32 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: hexanol (★), tolueno(×), n-amílico(▶) e modelagem termodinâmica (—) Van Laar.

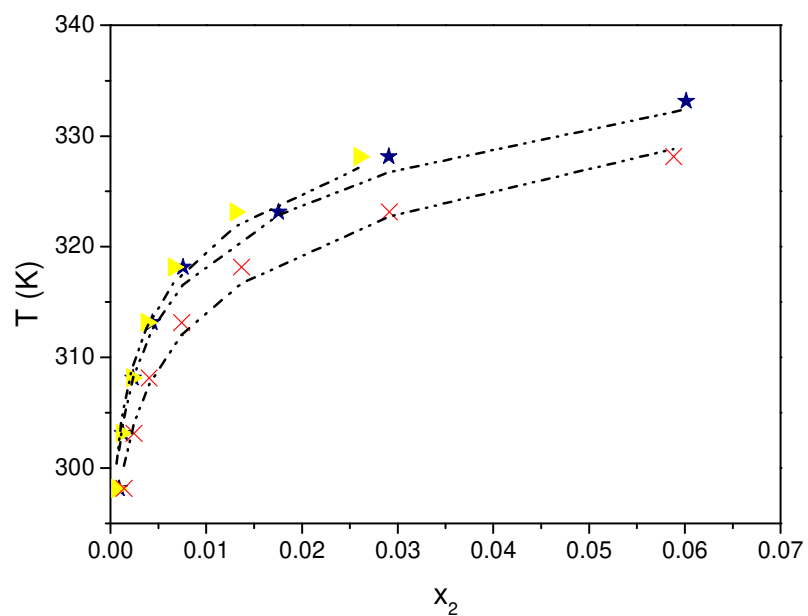


Figura 4.33 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: hexanol (★), tolueno(×), n-amílico(▶) e modelagem termodinâmica (- · - ·) Margules

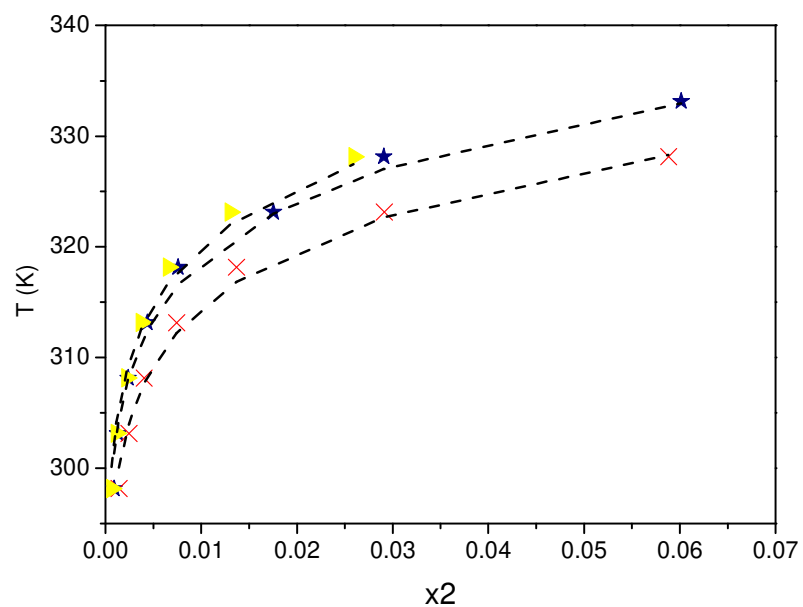


Figura 4.34 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: hexanol (★), tolueno(×), n-amílico(▶) e modelagem termodinâmica (- - -) NRTL.

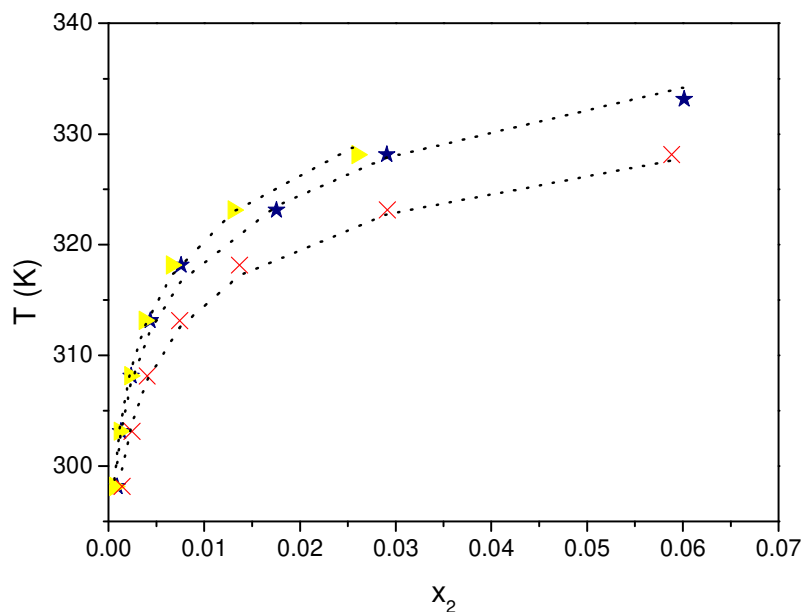


Figura 4.35 - Sistemas contendo dados experimentais de policosanol em diferentes solventes: hexanol (★), tolueno(×), n-amílico(▶) e modelagem termodinâmica (···) UNQUAC.

Com base nas Figuras 4.32 a 4.35 e nos baixos desvios apresentados na Tabela 4.39, pode-se dizer que de maneira geral o modelo UNQUAC apresentou melhor descrição dos dados experimentais, seguido dos modelos NRTL, Margules e Van Laar. Sendo que todos os modelos termodinâmicos utilizados mostraram-se capazes de correlacionar os dados de solubilidade do policosanol em diferentes solventes com a mudança da temperatura.

CAPÍTULO 5

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como principal objetivo obter e correlacionar dados de equilíbrio sólido-líquido contendo componentes minoritários do óleo de farelo de arroz (gama-orizanol e policosanol) em diversos solventes orgânicos, visando assim, analisar o impacto da mudança do solvente usado na extração do óleo vegetal.

Além da obtenção da solubilidade do gama-orizanol e do policosanol em diversos solventes orgânicos, a etapa experimental envolveu a caracterização das matérias-primas, possibilitando o cálculo das massas molares médias dos compostos e demais propriedades necessárias para a modelagem. Os dados experimentais apresentaram boa reprodutibilidade, sendo observados desvios padrões aceitáveis.

Ainda com relação aos dados experimentais, o uso do planejamento experimental mostrou-se de grande utilidade na avaliação do impacto da temperatura e do tipo de solvente na solubilidade do gama-orizanol, mostrando bons resultados.

Observou-se que para a maximização da solubilidade dos compostos nutracêuticos é necessária a utilização de temperaturas elevadas e no caso do gama-orizanol, solventes alcóolicos de maior cadeia carbônica. Desta forma, o impacto causado pela substituição do solvente (hexano) possibilitaria um óleo de farelo de arroz rico nos componentes bioativos.

Para correlação dos dados de equilíbrio, foram utilizados quatro modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade (Van Laar, Margules 3 sufixos, NRTL e UNIQUAC) e duas equações empíricas: Apelblat modificado (LIU e FU, 2004) e Prausnitz (PRAUSNITZ et. al, 1999).

De maneira geral, todos os modelos e equações empíricas utilizados foram capazes de descrever a solubilidade dos nutracêuticos com a mudança da temperatura. Porém, verifica-se que a minimização da função objetivo deve ser trabalhada para os modelos de coeficiente de atividade, buscando a minimização dos desvios.

Apesar da dedicação ao trabalho científico, algumas lacunas ficaram por preencher, sendo aqui sugeridas novas formas de aprimoramento para este trabalho. Para tanto seguem as sugestões listadas:

- Caracterização qualitativa e quantitativa do gama-orizanol;
- Obtenção experimental da entalpia e temperatura de fusão do gama-orizanol;
- Estudo da solubilidade do gama-orizanol e policosanol em solventes mistos;
- Estudo da solubilidade do policosanol em novos solventes não abordados neste trabalho;
- Aprimoramento da modelagem utilizando programa computacional para uma melhor correlação dos dados experimentais;
- Aperfeiçoamento da modelagem dos dados de solubilidade do gama-orizanol e policosanol aplicando redução do número de parâmetros e sua eventual dependência da temperatura.

Referências Bibliográficas

A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Press, 3 ed., Champaign, v. 1-2, 1998.

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KUK, M. S.; WAN, P. J. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.70, n.2, p.207-210, 1993.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE J.**, v. 21, p. 116-128, 1975.

ALI, S. H. Measurement and prediction of pyrene solubility in pure, binary, ternary and quaternary solvent systems. **Fluid Phase Equilib.**, v. 264, p. 29–44, 2008.

ASTM. Standard D3418. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International, West Conshohocken, 2008.

BECKEL A. C.; BELTER P. A.; SMITH A. K. Solvent Effects on The Products of Soybean Oil Extraction **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 25, n. 1, p. 7-9, 1948.

BECKER, W. Solvent Extraction of Soybeans. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.55, p.754-761, 1978.

BENNET, H. **Industrial Waxes: Compounded Waxes & Technology**. New York: Chemical Publishing Company, v. 2, 1975.

BRANDANI, S.; BRANDANI, V.; FLAMMINI, D. Solubility of Trioxane in Water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 39, p. 201-202, 1994.

CHEMFINDER. Disponível em:<<http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>> . Acesso em: 4 set. 2007.

CHEN, F.; CAI, T.; ZHAO, G.; LIAO, X.; GUO, L.; HU, X. Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology. **J. Food Eng.**, v. 70, p. 47-53, 2005.

CHEN, F.; WANG Z.; ZHAO, G.; LIAO, X.; CAI, T.; GUO, L.; HU, X. Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation. **J. Food Eng.**, v. 79, p. 63-68, 2007.

CHRISTENSEN, P. L. Solvent Extraction: Recent Developments. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.2, p.214-215, 1983.

COSTA, M. C.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. DARIDON, J. L.; PAULY, J.; COUTINHO, J. A. P. High pressure solid–liquid equilibria of fatty acids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 253, p. 118–123, 2007a.

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; BOROS, L. A. D.; KRÄHENBÜHL, M. A.; DE OLIVEIRA, M. G.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v.52, p. 30-36, 2007b.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C.E.C.; MEIRELLES, A.J.A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **J. Food Eng.**, v.95, p. 291–297, 2009.

DOMANSKA, U. Solubility of Acetyl-substituted Naphols in Binary Solvent Mixtures. **Fluid Phase Equilib.** v. 55, p. 271 – 283, 1990.

DOMANSKA, U.; KOZLOWSKA, M. Solubility of Imidazoles in Alcohols. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47, p. 8-16, 2002.

DUNFORD, N. T.; ZHANG, M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. **Food Res. Int.**, v. 36, p. 905-909, 2003.

FONSECA, H.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B. Aflatoxin Removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, v.50, p. 154-156, 1993.

GARCÍA, M. A.; LUCAS A.; VALVERDE, J. L.; RODRÍGUEZ, J. F.; Liquid-Liquid Equilibria of Nicotine + Water + Toluene at Various Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, v.45, n°4, p. 540–543, 2000.

GERMANY, C. J. **O Complexo de Industrialização do Arroz**. Porto Alegre: CIENTEC, 2005.

GMEHLING, J; ONKEN, U (co-aut.). **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1981-. nv. (Chemistry data series).

GOUNI-BERTHOLD, I.; BERTHOLD, H. K.; Policosanol: Clinical pharmacology and therapeutic significance of a new lipid-lowering agent. **Am. Heart J.**, v.143, n°2, p. 356-365, 2001.

GUNSTONE, F. D. Vegetable oils. In: SHAHIDI, F (Ed.). **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. New Jersey: Wiley-Interscience, v. 1, 6^a ed., 2005.

HAO, H.; W. J.; WANG, Y. Solubility of Dexamethasone Sodium Phosphate in Different Solvents. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 1697-1698, 2004

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v.22, p.475-477, 1973.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, n.9, p.1457-1460, 1984.

HU, M.; ZHAI, Q.; LIU, Z.; XIA S. Liquid-liquid and Solid-Liquid Equilibrium of the Ternary System Ethanol + Cesium Sulfate + Water at (10, 30, and 50) °C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 1561-1564, 2003.

HU, W.; WELLS, J. H.; SHIN, T.-S.; GODLBER, J. S. Comparison of Isopropanol and Hexane for Extraction of Vitamin E and Oryzanols from Stabilized Rice Bran. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 73, p. 1653-1656, 1996.

IMSANGUAN, P.; ROAYSUBTAWEE, A.; BORIRAK, R.; PONGAMPHAI, S.; DOUGLAS, S.; DOUGLAS, P. L. Extraction of Alpha-tocopherol and Gamma-oryzanol from rice bran. **LWT - Food Sci. Technol.**, v. 41, p. 1417–1424, 2008.

JIANG, Q.; GAO, G.-H.; YU, Y.-X.; QIN, Y. Solubility of Sodium Dimethyl Isophthalate-5-sulfonate in Water and in Water + Methanol Containig Sodium Sulfate. **J. Chem. Eng. Data**, v.45, p. 292-294, 2000.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.2, p.229-242, 1983.

KARNOFSKY, G. The Theory of Solvent Extraction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.26, p.564-569, 1949.

KAWANISHI, K.; KUMIKO, A.; HASHIMOTO, Y.; MATSUNOBU, A. Free Primary Alcohols in Oils and Waxes from Germs, Kernels and Other Components of Nuts, Seeds, Fruits and Cereals. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 68, nº11, p. 869-872, 1991.

KUK, M. S. e HRON, R. J. Cottonseed extraction with new solvent system: Isohexane and alcohol mixtures. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.75, p.927-930, 1998.

KUMAR DAS, P.; CHAUDHURI, A.; KAIMAL, T. N. B.; BHALERAO, U. T. Isolation of γ -Oryzanol through Calcium Ion Induced Precipitation of Anionic Micellar Aggregates. **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p.3073-3080, 1998.

LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; MENDONÇA, C. R. B.; RAMIS-RAMOS, G. Composition, industrial processing and applications of rice bran gama-orizanol. **Food Chem.**, v. 115, p. 389-404, 2009.

LIU, C. W.; FU, A. W. Solubility of Niacin in 3-Picoline + Water from 287.65 to 359.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.49, p.155-156, 2004.

LIU, S. X.; MAMIDIPALLY, P. K. Quality Comparison of Rice Bran Oil Extracted with d-Limonene and Hexane. **Cereal Chem.**, v. 82, nº2,p.209–215, 2005.

LORIMER, J. W.; COHEN-ADAD, R. Thermodynamics of Solubility. In: HEFTER, G. T.; TOMKINS, R. P. T. Wiley Series in Solution Chemistry: **The Experimental Determination of Solubilities**. England: JOHN WILLEY & SONS, LTD, 2003. p. 19-21.

MACHADO, J. J. B.; COUTINHO, J. A.; MACEDO, E. A. Solid-liquid equilibrium of α -lactose in ethanol/water. **Fluid Phase Equilib.**, v. 173, p. 121–134, 2000.

MAGNE, F. C.; SKAU, E. L., Phase Equilibrium Data Pertaining to the Extraction of Cottonseed Oil with Ethanol and 2-Propanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.30, p.288-291, 1953.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, p.331-339, 1981.

MAIA, Everardo Lima; RODRIGUEZ-AMAYA, Delia (orient.). Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce . [263]f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 1992.

MAMIDIPALLY, P. K.; LIU, S. X. First approach on rice bran oil extraction using limonene. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v.106, p. 122–125, 2004.

MANIFAR, T.; ROHANI, S.; SABAN, M. Measurement and Development of Solubility Correlations for Tritolylamine in Twelve Organic Solvents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 970-976, 2005.

MARRERO, J. & GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilib.**, v. 183, p.183-208, 2001.

MARTÍNEZ, L.; URIBARRI, E.; LAGUNA, A. Characterization and Compatibility Studies between Policosanol, a New Hypocholesterolemic Drug, and Tablet

Excipients Using Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.**, v. 332, p.439–441, 1999.

MEZOUARI, S.; KOCHHAR, S. P.; SCHWARZ, K.; EICHNER, K. Effect of dewaxing pretreatment on composition and stability of rice bran oil: Potential antioxidant activity of wax fraction. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 108, p. 679-686, 2006.

MILLER, A.; ENGEL, K.-H. Content of gamma-oryzanol and Composition of Steryl Ferulates in Brown Rice (*Oryza sativa* L.) of European Origin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, p. 8127-8133, 2006.

MISHRA, A., GOPALAKRISHNA, A.G., PRABHAKAR, J.V. Factors affecting refining losses in rice (*Oryza sativa* L.) bran oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.65, n.10, p.1605-1609, 1988.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 07 nov. 2008.

OLIVEIRA, M. C. B. M. **Propriedades de Equilíbrio de Sistemas Aquosos com Ácidos Policarboxílicos, Açúcares e Sucos de Frutas**. Tese de Doutorado- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas: Campinas/SP, 2005. 170 p.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: SHAHIDI, F (Ed.). **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. New Jersey: Wiley-Interscience, v. 2, 6ª ed., 2005.

PAUCAR-MENACHO, L. M.; da SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. de S.; GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do gamma-orizanol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, p.: 45-53, 2007.

PENG, B.; ZI, J.; YAN, W. Measurement and Correlation of Solubilities of Luteolin in Organic Solvents at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 2038-2040, 2006.

PESTANA, V. P.; ZAMBIAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B.; BRUSCATTO, M. H.; LERMA-GARCÍA, M. J.; RAMIS-RAMOS, G. Quality Changes and Tocopherols and Gamma-Orizanol Concentrations in Rice Bran Oil During the Refining Process. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 85, p. 1013–1019, 2008.

PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. New Jersey: Prentice Hall, 3^a ed. 1999

QIN, J.-H.; ZENG, Z.-X.; XUE, W.-L. Experimental Measurement and Correlation of Solubility of Pentachloropyridine and Tetrachloropyridine in Methanol, Ethanol, and 2-Propanol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 145-147, 2006.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.33, p.82-84, 1956a

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapessed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.33, p.389-391, 1956b

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.35, p.277-281, 1958.

RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.32, p.420-423, 1955.

REGITANO-d'ARCE, M. A. B. Ensaio de Extração de Óleo de Girassol (*Helianthus annus* L.) com Álcool Etílico. Dissertação de Mestrado. **ESALQ-USP**. 133 p., Piracicaba, 1985.

REGITANO-d'ARCE, M. A. B. Extração de Óleo de Girassol com Etanol: Cinética, ácido clorogênico, Fração insaponificável. Tese de doutorado. **FCF-USP**. 145 p., São Paulo, 1991.

REGITANO-d'ARCE, M. A. B. Extração de óleo vegetal: nova alternativa em solvente. **Notícias da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, v.4, setembro, 1988.

REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; ASSIS, R. P.; LIMA, U. A. Functional Properties of Sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. **Arch. Latinoam. Nutricion**, v.44, p. 29-32, 1994.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oléagineux**, v. 47, n.1, p. 29-42, 1992.

ROBERTS, K. L.; ROUSSEAU, R. W.; TEJA, A. S. Solubility of Long-Chain n-Alkanes in Heptane between 280 and 350 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 39, p. 793-795, 1994.

RODRIGUES, C. E. C. ; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction. **Rec. Pat. Eng.**, v. 1, p. 95-102, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid–liquid Extraction. **J. Food Eng.**, v. 73, p. 370–378, 2006.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA F.^o, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + gamma-oryzanol + tocots. **Fluid Phase Equilib.** v. 216 (2), p. 271 – 283, 2004.

RODRIGUES, C.E.C., SILVA, F. A., MARSAIOLI JR. A.; MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.50, p.517-523, 2005.

RODRIGUES, C.E.C.; MEIRELLES, A.J.A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil:Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.53, p.1698-1704, 2008.

ROSENTHAL, A., PYLE, D. L., NIRANJAN, K., Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. **Enzyme Microbial Tech.**, v. 19, p. 402-420, 1996.

SATO, M.; ITO, C., Method of Extracting Fatty Oil. **Patente americana** 1892366, 1932.

SCOVAZZO, P.; CHEN, W-Y; WANG, L. K.; SHAMMAS, N. K. Solvent Extraction, Leaching and Supercritical Extraction. In: WANG, L. K.; HUNG, Y-T; SHAMMAS, N. K. **Handbook of Environmental Engineering**. New Jersey: Humana Press Inc.; 2004. v. 4, p. 581-598.

SEETHARAMAIAH, G.S. & CHANDRASEKHARA, N. Comparative hypocholesterolemic activities of oryzanol, curcumin and ferulic acids in rats. **J. Food Sci. Tech.**, v.30, n.4, p.249-252, 1993.

SHIN; T. S.; GODBER, J. S.; MARTIN, D. E.; WELLS, J. H. Hydrolytic Stability and Changes in E itamers and Oryzanol of Extruded Rice Bran during Storage. **J. Food Sci.**, v. 62,p. 704-708 1997.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea Ital.** v.21, n.1, p.73-89, 1991.

SOUZA, L. P.; RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO γ -ORIZANOL EM SOLVENTES ALCOÓLICOS. **XIV Congresso Interno de Iniciação Científica UNICAMP 2006**. Livro de Resumos Campinas: UNICAMP, 2006.

TAYLOR, J. C.; RAPPORT, L.; LOCKWOOD, G. B. Octacosanol in Human Health. **Nutrition**, v. 19, nº2, p. 192-195, 2003.

TRESZCZANOWICZ, T.; TRESZCZANOWICZ, A. J.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; KULESZA, A. Solubility of β -Carotene in Binary Solvents Formed by Some Hydrocarbons with Ketones. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p.792-794, 2001.

TSUNO RICE FINE CHEMICALS Co., **Gama-oryzanol, a naturally derived food antioxidant**, Wakayama, Japan, 8p., 1995.

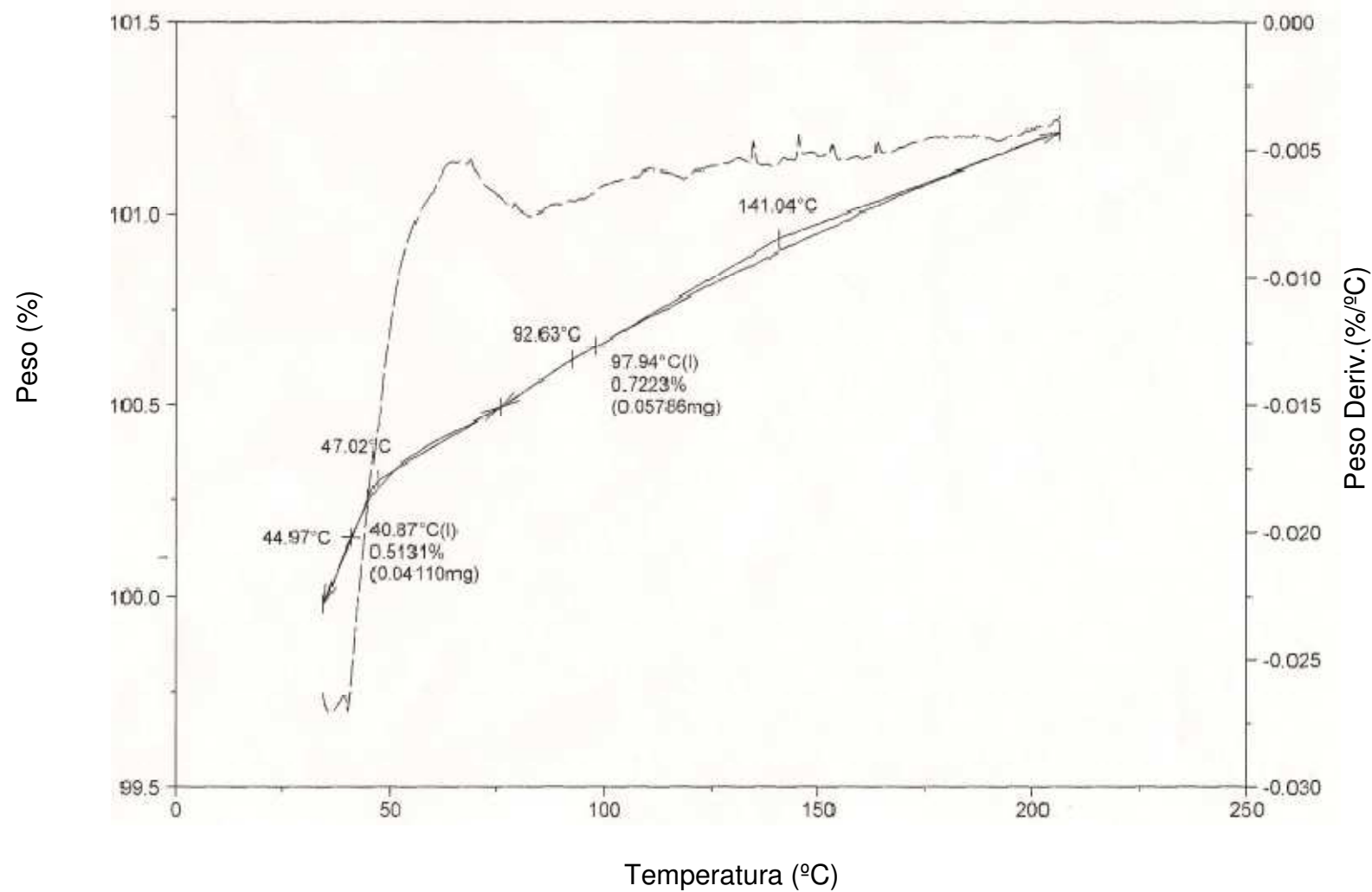
VALI, S. R.; JU, Y.-H.; KAIMAL, T. N. B.; CHERN, Y.-T. A Process for the preparation of Food-Grade Rice Bran Wax and the Determination of Its Composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 82, nº 1, p. 57-64, 2005.

WANG, M. F.; LIAN, H. Z.; MAO, L.; ZHOU, J. P.; GONG, H. J.; QIAN, B. Y.; FANG, Y.; LI, J. Comparison of Various Extraction Methods for Policosanol from Rice Bran Wax and Establishment of Chromatographic Fingerprint of Policosanol. **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 5552-5558, 2007.

XU, Z. ;GODBER, J. S. Purification and identification of components of gamma-oryzanol in rice bran oil. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 47, p.2724–2728, 1999.

ZVAIGZNE, A. I.; ACREE Jr., W. E. Solubility of Anthracene in Binary Alkane + 3-Methyl-1-butanol Solvent Mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 39, p. 708-710, 1994.

Anexo A



Anexo A- Análise de TGA para o gama-oryzanol